

MATERIALS



材料腐蚀及控制工程

主　编　刘敬福

主　审　李　刚

Materials





21 世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材

材料腐蚀及控制工程

主　　编　刘敬福
副主编　李赫亮　薛维华
参　　编　赵　斌　李和万
主　　审　李　刚



内 容 简 介

本书系统地阐述了材料腐蚀的基本原理和腐蚀控制的方法。全书共分 8 章，包括绪论、材料腐蚀的电化学理论基础、金属材料的腐蚀理论、高分子材料的腐蚀理论、无机非金属材料的腐蚀、材料在环境中的腐蚀、材料的耐蚀性和防护概述。编写过程中，本书注重理论与应用的统一，力求反映出近年来在腐蚀与防护方面的新进展；通过引例和大量的工程应用案例，增强学生对相关知识点的理解和掌握；形式多样的综合习题和阅读材料供学生训练和阅读，便于学生对所学知识的巩固。

本书满足材料类各专业（专业方向）对材料腐蚀与防护教学的要求，适于用作本科生教材，还可用作化工、冶金、机械等学科领域的工程技术、管理及科研人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料腐蚀及控制工程/刘敬福主编. —北京：北京大学出版社，2010
（21 世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材）
ISBN 978 - 7 - 301 - -

Ⅰ. 材…　Ⅱ. 刘…　Ⅲ.　Ⅳ.

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第　号

书　　名：材料腐蚀及控制工程
著作责任者： 刘敬福　主编
责 任 编 辑：
标 准 书 号： ISBN 978 - 7 - 301 - - /
出　版　者： 北京大学出版社
地　　址： 北京市海淀区成府路 205 号　100871
网　　址： http://www.pup.cn　http://www.pup6.com
电　　话： 邮购部 62752015　发行部 62750672　编辑部 62750667　出版部 62754962
电 子 邮 箱： pup_6@163.com
印　刷　者：
发　行　者： 北京大学出版社
经　销　者： 新华书店
787 毫米×1092 毫米　16 开本　印张　千字
2010 年　月第 1 版　2010 年　月第 1 次印刷
定　　价： 元

前　言

为适应我国当前材料专业教育教学改革和教材建设的迫切需要，培养创新型人才，北京大学出版社于 2008 年 11 月在北京科技大学召开了 21 世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材建设与教学研讨会。本书就是根据这次会议的“风格创新”和“内容创新”的会议精神和会议上制定的教材编写大纲而编写的。编写的指导思想是适当降低理论深度，增强实际应用，力求将材料腐蚀及控制工程的相关理论与工程实践相结合，利用更多更新的工程实例和科研成果来阐述问题。

本书在编写体系上，将金属、高分子和无机非金属三大类材料作为整体把握，能合并处(材料耐蚀性、防护概述)统一编排，增强系统性；对书中的理论问题尽量进行了简化处理，简单实用，避免了烦琐的推导。本书主要包括两个方面的内容，共分 8 章，第一方面内容主要阐述材料腐蚀的电化学基础、金属、高分子和无机非金属材料的腐蚀理论(1～6 章)；第二方面内容为材料耐蚀性及腐蚀控制(防护)(第 7、8 章)。本书较系统地阐述了材料腐蚀及控制的基本理论，注重理论与应用的统一，力求反映出近年来在腐蚀与防护方面的新进展，满足材料类各专业(专业方向)对材料腐蚀与防护教学的要求，适于用作本科生教材，还可用作材料相关领域的工程技术、管理及科研人员的参考书。为便于读者自学及复习，每章前均有教学内容的知识构架和各知识点的教学目标和要求，每章后有小结及综合练习。本书适用学时为 32～40 学时，各章建议学时分配如下：

章	1	2	3	4	5	6	7	8	总学时
学时	2	6	8	2	1	8	5	8	40
	2	6	7	2	1	7	4	7	36
	2	6	6	2	1	6	4	5	32

本书由刘敬福负责设计全书的结构、提出编写大纲、组织编写工作和最后统稿定稿，由辽宁工程技术大学李刚教授主审。各章具体写作分工如下：第 1、2、3、6(6.6 节除外)章由刘敬福(辽宁工程技术大学)编写，第 4、5 章由薛维华(辽宁工程技术大学)编写，第 8 章由李赫亮(辽宁工程技术大学)编写，第 7 章由赵斌(辽宁工程技术大学)(第 7.1 节)和薛维华(7.2～7.3 节)合作编写，第 6.6 节由李和万(辽宁工程技术大学)编写。全书由刘敬福任主编，李赫亮、薛维华任副主编。

本书在编写过程中，曾得到许多专家和同行的热情支持，并参考和借鉴了许多国内外腐蚀科学方面专家、教授、学者公开出版和发表的著作、论文及网络资料，在此表示衷心的感谢。

由于编者学识、水平有限，经验不足，书中不妥或疏漏之处在所难免，衷心希望广大读者批评指正，以便再版时修正。

编　者
2010 年 4 月

目　　录

第 1 章　绪论 ………………………… 1

1.1　引言 ………………………… 2
1.2　材料腐蚀的基本概念 ………… 2
　1.2.1　金属腐蚀 ………………… 2
　1.2.2　非金属材料腐蚀 ………… 3
　1.2.3　材料腐蚀的分类 ………… 4
1.3　研究材料腐蚀的重要性 ……… 5
　1.3.1　腐蚀的经济损失 ………… 6
　1.3.2　腐蚀造成的其他损失 …… 8
1.4　材料腐蚀速率的表示方法 …… 8
　1.4.1　失重法与增重法 ………… 8
　1.4.2　由腐蚀深度来表示腐蚀速率 ………… 8
　1.4.3　由电流密度来表示腐蚀速率 ………… 9
1.5　材料的腐蚀控制 ……………… 11
　1.5.1　正确选材和防腐蚀设计 … 11
　1.5.2　电化学保护 ……………… 11
　1.5.3　改变腐蚀环境 …………… 11
　1.5.4　材料与腐蚀环境隔绝处理 ………… 12
本章小结 ………………………… 12
综合练习 ………………………… 13

第 2 章　材料腐蚀的电化学理论基础 … 14

2.1　腐蚀原电池 …………………… 15
　2.1.1　腐蚀的电极过程 ………… 15
　2.1.2　宏观电池与微观电池 …… 16
2.2　电化学腐蚀热力学 …………… 17
　2.2.1　电极与电极电位 ………… 18
　2.2.2　电位-pH 图 …………… 22
2.3　电化学腐蚀动力学 …………… 27
　2.3.1　极化 ……………………… 27
　2.3.2　产生极化作用的原因 …… 28
　2.3.3　极化曲线 ………………… 29
　2.3.4　腐蚀极化图及其应用 …… 30
2.4　氢去极化腐蚀和氧去极化腐蚀 … 32
　2.4.1　氢去极化腐蚀 …………… 33
　2.4.2　氧去极化腐蚀 …………… 36
2.5　金属及合金的钝化 …………… 40
　2.5.1　钝化现象 ………………… 40
　2.5.2　金属及合金钝化的电极过程 ………… 41
　2.5.3　钝化理论 ………………… 42
　2.5.4　钝化膜的破坏 …………… 44
本章小结 ………………………… 45
综合练习 ………………………… 45

第 3 章　金属材料的腐蚀理论 ………… 48

3.1　全面腐蚀 ……………………… 49
　3.1.1　全面腐蚀及其特点 ……… 49
　3.1.2　全面腐蚀的控制措施 …… 50
3.2　点蚀 …………………………… 51
　3.2.1　点蚀的定义和形貌特征 … 51
　3.2.2　点蚀的发生条件和特征 … 51
　3.2.3　点蚀的机理 ……………… 52
　3.2.4　点蚀的影响因素 ………… 54
　3.2.5　控制点蚀的措施 ………… 55
3.3　缝隙腐蚀 ……………………… 56
　3.3.1　缝隙腐蚀的特征 ………… 56
　3.3.2　缝隙腐蚀的机理 ………… 57
　3.3.3　影响缝隙腐蚀的因素 …… 58
　3.3.4　缝隙腐蚀的控制措施 …… 58
　3.3.5　缝隙腐蚀与点蚀的比较 … 59
　3.3.6　丝状腐蚀 ………………… 59
3.4　电偶腐蚀 ……………………… 60
　3.4.1　电偶腐蚀的概念和特点 … 60

3.4.2 电偶腐蚀的推动力与电偶序 …… 61
3.4.3 电偶腐蚀电流及电偶腐蚀效应 …… 62
3.4.4 影响电偶腐蚀的因素 …… 63
3.4.5 电偶腐蚀的控制措施 …… 64
3.5 晶间腐蚀 …… 65
3.5.1 晶间腐蚀的概念和特点 …… 65
3.5.2 晶间腐蚀发生的条件 …… 65
3.5.3 晶间腐蚀的机理 …… 65
3.5.4 影响晶间腐蚀的因素 …… 67
3.5.5 不锈钢焊接头的晶间腐蚀 …… 68
3.5.6 晶间腐蚀控制措施 …… 69
3.6 选择性腐蚀 …… 71
3.6.1 选择性腐蚀的概念和特点 …… 71
3.6.2 黄铜脱锌 …… 71
3.6.3 石墨化腐蚀 …… 73
3.7 应力腐蚀断裂 …… 73
3.7.1 应力腐蚀断裂的概念 …… 74
3.7.2 SCC 的发生条件和特征 …… 74
3.7.3 SCC 的机理 …… 76
3.7.4 材料发生 SCC 的实例 …… 78
3.7.5 SCC 的影响因素 …… 79
3.7.6 SCC 的控制措施 …… 80
3.8 氢脆 …… 81
3.8.1 氢的来源及在金属中的存在形式 …… 82
3.8.2 氢脆的分类 …… 83
3.8.3 氢脆的机理 …… 84
3.8.4 氢脆的控制措施 …… 85
3.9 腐蚀疲劳 …… 86
3.9.1 腐蚀疲劳的定义 …… 86
3.9.2 腐蚀疲劳的特点 …… 86
3.9.3 腐蚀疲劳的机理 …… 87
3.9.4 腐蚀疲劳的影响因素 …… 88
3.9.5 控制腐蚀疲劳的措施 …… 89
3.9.6 腐蚀疲劳和 SCC 的比较 …… 90
3.10 磨损腐蚀 …… 91
3.10.1 磨损腐蚀的定义与分类 …… 91
3.10.2 湍流腐蚀 …… 91
3.10.3 空泡腐蚀 …… 93
3.10.4 微振腐蚀 …… 95
本章小结 …… 97
综合练习 …… 97

第 4 章 高分子材料的腐蚀理论 …… 100

4.1 概述 …… 101
4.2 高分子材料腐蚀机理 …… 103
4.2.1 化学介质引起的腐蚀 …… 103
4.2.2 高分子材料的氧化与辐射老化 …… 114
4.2.3 微生物腐蚀 …… 119
4.2.4 高聚物的物理老化 …… 121
4.3 高分子基复合材料的腐蚀 …… 122
4.3.1 高分子基复合材料的腐蚀环境 …… 122
4.3.2 高分子基复合材料的腐蚀机理 …… 123
本章小结 …… 124
综合练习 …… 124

第 5 章 无机非金属材料的腐蚀 …… 125

5.1 概述 …… 126
5.2 无机非金属材料的腐蚀机理 …… 127
5.2.1 无机非金属材料腐蚀的影响因素 …… 127
5.2.2 玻璃的腐蚀 …… 128
5.2.3 混凝土的腐蚀 …… 131
5.3 陶瓷基复合材料的腐蚀 …… 136
本章小结 …… 137
综合练习 …… 138

第 6 章 材料在环境中的腐蚀 …… 139

6.1 大气腐蚀 …… 140
6.1.1 大气腐蚀类型 …… 141
6.1.2 大气腐蚀机理 …… 143
6.1.3 大气腐蚀的影响因素 …… 148
6.1.4 大气腐蚀的防护 …… 151

6.2 海水腐蚀 …… 153
6.2.1 海水特性 …… 153
6.2.2 海水腐蚀的电化学过程与特点 …… 154
6.2.3 海水腐蚀的影响因素 …… 155
6.2.4 海水腐蚀的防护 …… 158
6.3 土壤腐蚀 …… 160
6.3.1 土壤的特性 …… 161
6.3.2 土壤腐蚀的电化学过程 …… 161
6.3.3 土壤腐蚀的类型 …… 163
6.3.4 土壤腐蚀的影响因素 …… 165
6.3.5 土壤腐蚀的防护 …… 167
6.4 微生物腐蚀 …… 168
6.4.1 微生物腐蚀的定义 …… 168
6.4.2 微生物腐蚀的特征 …… 168
6.4.3 与微生物腐蚀有关的主要微生物 …… 169
6.4.4 微生物腐蚀机理 …… 170
6.4.5 微生物腐蚀的控制措施 …… 171
6.5 材料的高温腐蚀 …… 172
6.5.1 高温腐蚀的分类 …… 172
6.5.2 高温腐蚀的热力学判据 …… 173
6.5.3 金属的氧化膜 …… 174
6.5.4 金属氧化过程的动力学 …… 177
6.5.5 合金的氧化 …… 182
6.6 材料在其他环境中的腐蚀概述 …… 186
6.6.1 工业水腐蚀 …… 186
6.6.2 酸、碱、盐介质中的腐蚀 …… 187
6.6.3 人体环境中植入生物医学材料的腐蚀 …… 190
本章小结 …… 194
综合练习 …… 194

第 7 章 材料的耐蚀性 …… 197

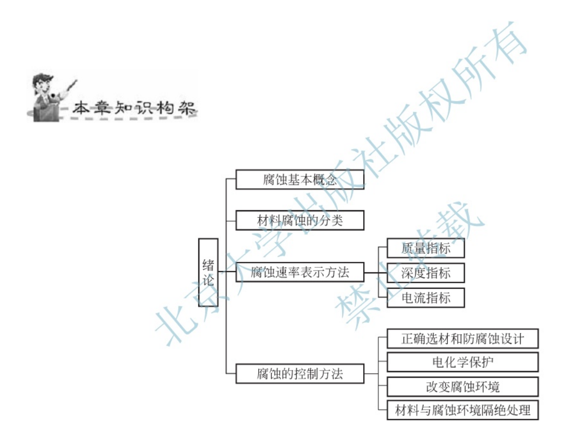
7.1 金属材料的耐蚀性能 …… 198
7.1.1 提高合金耐蚀性的途径 …… 199
7.1.2 耐蚀低合金钢 …… 202
7.1.3 不锈钢 …… 204
7.1.4 铝及铝合金 …… 207
7.1.5 铜及铜合金 …… 209
7.1.6 镍及镍合金 …… 210
7.1.7 钛及钛合金 …… 211
7.1.8 镁及镁合金 …… 214
7.2 耐蚀高分子材料 …… 216
7.2.1 塑料 …… 216
7.2.2 橡胶 …… 221
7.2.3 涂料 …… 222
7.2.4 聚合物基复合材料 …… 224
7.3 耐蚀无机非金属材料 …… 225
7.3.1 天然耐蚀硅酸盐材料 …… 225
7.3.2 铸石 …… 226
7.3.3 陶瓷 …… 226
7.3.4 玻璃 …… 227
7.3.5 混凝土 …… 227
本章小结 …… 228
综合练习 …… 228

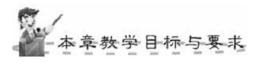
第 8 章 材料的防护概述 …… 230

8.1 防腐蚀设计 …… 232
8.1.1 正确选材 …… 232
8.1.2 合理设计 …… 235
8.2 电化学保护 …… 239
8.2.1 阴极保护 …… 239
8.2.2 阳极保护 …… 247
8.2.3 两类电化学保护的比较 …… 249
8.3 表面涂层保护 …… 249
8.3.1 金属覆盖层 …… 250
8.3.2 非金属覆盖层 …… 254
8.4 缓蚀剂 …… 260
8.4.1 缓蚀剂保护的特点 …… 261
8.4.2 缓蚀剂的分类 …… 261
8.4.3 缓蚀作用机理 …… 264
8.4.4 缓蚀剂选择原则 …… 268
本章小结 …… 272
综合练习 …… 273

参考文献 …… 275

第1章 绪论





- 了解材料腐蚀研究的发展过程。
- 掌握目前普遍接受的腐蚀的定义、材料腐蚀的分类方法及相关内容。
- 掌握失重法和增重法、腐蚀深度法及腐蚀电流密度法表示材料腐蚀速率的表达式，会对各种表示法进行相互换算，宏观上理解几类常用的防护控制技术。

导入案例

钢材是关系到国计民生的重要大宗商品。2008年世界粗钢产量在13.4亿吨左右。因为受到世界金融经济风暴的影响，欧盟、北美、南美和独联体等主要产钢的国家和地区的粗钢产量均有所下降，但中东及亚洲特别是中国钢产量有所提高，其中中国钢产量约为5亿吨，占世界粗钢总产量的38%。每年由于金属材料腐蚀会使10%~20%的金属损失掉，按照世界和中国2008年粗钢产量取下限10%计算，每年分别有1.34亿吨和5000万吨粗钢被腐蚀。腐蚀损耗耗费了大量极为宝贵和有限的资源和能源，研究解决金属的腐蚀问题迫在眉睫。此外，高分子材料和无机非金属材料也面临着因为腐蚀而限制其应用范围扩大的问题。因此，有必要系统地学习和研究材料腐蚀理论及控制措施。

材料腐蚀及控制工程是一门科学，通过采用先进的防腐蚀技术，可使腐蚀造成的经济损失减少30%~40%。因此，研究材料腐蚀与控制，特别是搞好腐蚀控制，掌握现代腐蚀与防护新技术，可以促进新技术的发展，节省材料，延长设备使用寿命，节省大量资金，保证安全生产，减少环境污染，获得显著的经济效益，对经济的可持续发展具有极其重要的作用。

1.1 引　　言

材料是人类从事生产和生活的物质基础，是人类文明的重要支柱。但材料及其制品在使用过程中会遭受不同形式的损坏，其中最常见、最重要的损坏形式是断裂、磨损和腐蚀。许多事实证明，断裂、磨损和腐蚀三种破坏形式往往互相交叉、互相渗透、互相促进，材料的破坏通常是由两种甚至三种破坏形式共同作用造成的。在材料的各种形式的损坏中，腐蚀引起了人们的特殊关注。因为，在现代工程实际中，特别是在高温、高压、多相流作用下，材料腐蚀格外严重。因此，只有研制适宜的耐蚀材料、涂层及保护措施，才能防止或控制材料腐蚀，满足工业生产要求。

从热力学方面考虑，材料(极少数贵金属除外)发生腐蚀是一个自发过程，腐蚀现象是十分普遍的，应引起人们的特别关注。在实际工程应用中常发生由于材料腐蚀造成的设备失效和事故，同时腐蚀本身属于微观行为，腐蚀失效通常伴生磨损和断裂，造成的损失十分严重。所以，只有在对材料腐蚀原因清楚把握的基础上，才能研制适宜的耐蚀材料及采取适宜的防护措施，达到控制腐蚀的目的。因此，材料腐蚀学已经成为材料科学的重要内容之一，材料腐蚀理论和防护控制已形成较完整的系统学科。

1.2 材料腐蚀的基本概念

1.2.1 金属腐蚀

腐蚀(corrosion)的术语最初起源于拉丁文“Corrdere”，意思为损坏或腐烂。人们最早

是从腐蚀产物感性认识金属腐蚀的，因此对腐蚀的定义其实是对金属腐蚀的定义。对腐蚀的定义许多著名学者(U. R. Evans、M. G. Fantana 等)都给出了经典的表述，举例如下：

(1)“材料因与环境反应而引起的损坏或变质”。

(2)“除了单纯机械破坏之外的一切破坏”。

(3)“冶金的逆过程”。

(4)“材料与环境的有害反应”。

(5)“金属由元素态转变为化合态的化学变化及电化学变化”。

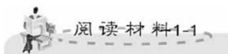
概括起来，金属腐蚀是金属在周围介质(通常是液体或气体)的作用下，由于它们之间所产生的化学、电化学反应，或者物理溶解作用而引起的破坏或变质。该定义明确指出了金属发生腐蚀必须有外部介质的作用，单纯机械作用引起的金属磨损显然不属于腐蚀的范畴，同理熔化、蒸发和断裂等也不属于腐蚀。

1.2.2 非金属材料腐蚀

20 世纪 50 年代以来，非金属材料越来越多地用作工程材料，使用日趋广泛，非金属材料的腐蚀问题也日益引人关注，如木材的腐烂，油漆、塑料、橡胶的老化等都是腐蚀问题，同样需要研究和解决。从广义上讲，金属材料和非金属材料用作结构材料都可能遭受腐蚀，因此，腐蚀科学家们主张把腐蚀的定义扩展。

目前，广泛理解和接受的材料腐蚀的定义为：材料腐蚀是材料受环境介质的化学、电化学和物理溶解作用而产生的破坏或变质的现象。按照该定义，紫外线导致聚合物的老化、热能导致材料的分解破坏、液态金属从热端将固态金属溶解，均可认为是材料的腐蚀。

腐蚀学是研究腐蚀的学科。肖纪美院士通过逻辑学中概念的内涵与外延分析，将腐蚀学划分为微观腐蚀学及宏观腐蚀学。微观腐蚀学着眼于腐蚀现象的微观分析，建立腐蚀理论，在它的指导下，开发防蚀技术，即材料的腐蚀与防护。宏观腐蚀学着眼于从整体上分析腐蚀问题，即将腐蚀现象的整体作为研究对象——系统，考察它与社会环境之间的交互作用以及腐蚀学的经济及社会效应，腐蚀经济是宏观腐蚀学的核心。



宏观腐蚀学

宏观腐蚀学是自然科学与社会科学之间的交叉科学，强调腐蚀学的经济效益和社会效应。这一分支的主要内容以方法论为指导、腐蚀教育为基础、腐蚀经济为核心、科学研究与技术开发为未来、腐蚀管理为保证。

经济是一种社会现象，腐蚀的社会效应——有害的及有益的，如环境污染、安全事故、电化学机械加工等，也是经济问题。因此，腐蚀经济也包括腐蚀带来的社会问题。腐蚀科学是一门技术科学，对于腐蚀方面的科学研究、技术开发和管理，经济是一个重要的控制因素。因此，腐蚀经济是宏观腐蚀学的核心。

宏观腐蚀学是在微观腐蚀学的基础上建立的；而微观腐蚀学若在宏观腐蚀学的指导下发展，将会产生更大的经济效益和社会效应。社会选择学科，正如大自然选择生命品

种一样，生存竞争，适者生存。腐蚀学的发展不仅要注意社会的需要，还要适应社会的需要。因此，要重视腐蚀学的宏观研究，在学科的交叉中吸收营养，健康地发展。

资料来源：肖纪美. 腐蚀总论——材料的腐蚀及其控制方法. 化学工业出版社，1994.

1.2.3 材料腐蚀的分类

由于材料腐蚀的领域广，发生腐蚀的规律及特点受多方面因素的影响，机理比较复杂，因此其分类方法也是多样的，至今尚未有统一的分类标准。以下仅以常规金属腐蚀出现的腐蚀特点及分类方法加以简单介绍。

金属腐蚀一般可以按照腐蚀过程的历程、破坏形式、腐蚀环境及腐蚀温度分为四大体系，各体系之间并不孤立，往往是相互联系的。

1. 根据腐蚀过程的历程分类

根据腐蚀过程的历程特点，可将金属腐蚀分为化学、电化学和物理腐蚀三类。

1）化学腐蚀(chemical corrosion)

化学腐蚀包括金属在干燥气体(或高温气体)作用下的腐蚀和金属在非电解质溶液中的腐蚀。其反应过程的历程特点是金属表面的原子与氧化剂直接发生氧化还原反应而形成腐蚀产物，电子在金属和氧化剂之间直接传递，无腐蚀电流产生。

2）电化学腐蚀(electrochemical corrosion)

电化学腐蚀是金属表面与电解质溶液发生电化学反应而引起的破坏，如钢铁在土壤中的腐蚀。电化学腐蚀的特点是腐蚀反应过程中至少有一个阳极反应和一个阴极反应，在反应过程中发生电荷转移，伴有电流产生。金属在实际工程中出现的腐蚀大多数均为电化学腐蚀，金属在电化学和应力及微生物共同作用下还会发生应力腐蚀和微生物腐蚀。

3）物理溶解腐蚀(physical dissolution corrosion)

物理溶解腐蚀是金属因单纯的物理溶解作用引起的损坏。例如，用来盛放熔融钠的不锈钢容器可以被液态钠溶解而发生破坏。

2. 根据腐蚀破坏形式分类

根据金属腐蚀的破坏形式，可将金属腐蚀分为全面腐蚀和局部腐蚀两大类。

1）全面腐蚀(general corrosion)

全面腐蚀是指腐蚀发生在整个金属表面上，可以是均匀性的，也可以是不均匀性的。发生全面腐蚀时金属表面上各部分的腐蚀速率基本相同。碳钢在强酸、强碱溶液中发生的腐蚀，钢材在大气中的锈蚀等均属于全面腐蚀。

2）局部腐蚀(localized corrosion)

局部腐蚀是相对于全面腐蚀而言的，其特点是腐蚀主要集中在或局限在金属的某一特定部位，而其他部位几乎未被腐蚀。常见的局部腐蚀包括点腐蚀、缝隙腐蚀、电偶腐蚀、晶间腐蚀、选择性腐蚀、应力腐蚀断裂、腐蚀疲劳及氢脆，即通常所说的八大局部腐蚀形态，此外，还有磨损腐蚀、浓差腐蚀等。

3. 根据腐蚀环境分类

根据发生腐蚀的环境状态，可将腐蚀分为干腐蚀和湿腐蚀两大类。

1）干腐蚀(dry corrosion)

干腐蚀是指金属在干燥环境中的腐蚀，如金属在干燥气体中的腐蚀(氧化)。

2）湿腐蚀(wet corrosion)

湿腐蚀是指金属在湿的环境中发生的腐蚀。湿腐蚀根据环境状态又可分为自然环境介质中的腐蚀、工业环境介质中的腐蚀及生物环境腐蚀等。自然环境介质中的腐蚀又可分为大气腐蚀、土壤腐蚀、淡水和海水腐蚀及微生物腐蚀；工业环境介质中的腐蚀包括酸、碱、盐等化工介质中的腐蚀，工业水中的腐蚀，石油工业中的腐蚀，电力工业中的腐蚀，核工业中的腐蚀，宇航工业中的腐蚀，电子工业中的腐蚀，水泥和建筑业中的腐蚀，与煤接触的介质中的腐蚀，熔融介质中的腐蚀等；生物环境腐蚀可分为生物体环境与材料的相容性导致的材料腐蚀和非生物体环境与材料的相容性导致的材料腐蚀。

4. 根据腐蚀的温度分类

根据金属发生腐蚀的温度可将腐蚀分为常温腐蚀和高温腐蚀两大类。

1）常温腐蚀(room temperature corrosion)

常温腐蚀是指在常温条件下，金属与环境介质发生化学或电化学反应引起的破坏。

2）高温腐蚀(high temperature corrosion)

高温腐蚀是指在高温(一般温度大于100℃)条件下金属发生的腐蚀。

总之，无论哪一种分类方法，均是为了从不同角度揭示腐蚀的现象、特点、规律和机制等，各分类方法之间有相互交叉之处。例如，根据腐蚀温度分类的高温腐蚀(氧化)，从发生腐蚀的环境上看，属于干腐蚀，本书就是将其列入材料在环境介质中的腐蚀加以介绍的。

学习和研究材料腐蚀及控制工程的主要目的和内容在于：

(1) 研究和确定材料在环境介质中作用的普遍规律。不但要从热力学方面研究材料腐蚀进行的可能性，更重要的是从动力学观点研究材料腐蚀进行的速率及机理。

(2) 了解和研究在各种条件下控制或防止材料腐蚀的措施，把材料腐蚀控制在合理的程度上。

(3) 研究材料腐蚀速率的测试技术和方法，制定腐蚀评定方法和防护措施的各种标准，发展材料腐蚀的现场测试技术及监控方法。

限于篇幅和学时，对上述的内容(3)本书介绍不多，感兴趣的读者可以在相关章节学习时参考有关参考材料。

1.3 研究材料腐蚀的重要性

材料腐蚀遍及国民经济的各个领域，冶金、化工、能源、矿山、交通、机械、航空航天、信息及通信、农业、食品、医药、海洋开发和基础设施等行业均会遭受不同程度的腐蚀。

1.3.1 腐蚀的经济损失

1. 概述

材料腐蚀导致的设备失效所造成的损失已经成为国民经济的重要损失，为了能够采取优质合理的技术方案减缓腐蚀进程、降低经济损失，从1920年开始，便有专家对腐蚀的经济损失进行估计。尤立格(Uhlig)于1949年估算了美国的腐蚀直接损失为每年55亿美元。1969年霍尔(Hoar)受英国技术部聘任，负责组织调查英国的腐蚀损失和降低措施，1971年提出报告，年腐蚀损失为13.65亿英镑。美国商业部所属的国家标准局(NBS)与巴特勒(Battelle)在科伦巴斯(Columbus)的实验室(BCL)合作，执行国会的指示，于1976年发表的报告中给出美国的腐蚀损失为每年820亿美元，占美国当年国家总产值(GNP))的4.9%。据统计，工业发达国家每年由于金属的腐蚀造成的损失占其全年国民生产总值的4%左右。例如，美国1975年因腐蚀而造成的损失为820亿美元，占其当年国民生产总值的4.9%，1998年腐蚀直接经济损失近1400亿美元(表1-1)，年腐蚀总经济损失2800亿美元。日本腐蚀防蚀协会用Uhlig和Hoar两种方法评估了能源、运输、化学、金属、机械、建设工业6个部门1997年/1998年直接腐蚀损失，并用输入/产出方法进行分析。结果表明，用Uhlig和Hoar两种方法估算的直接腐蚀损失为39380亿日元和52580亿日元。

表1-1　1998年美国腐蚀调查数据*

行业	部门	直接腐蚀损失/亿美元	占总直接腐蚀损失的百分比(%)
公共设施	电信、供电、燃气、饮用水和排污	479	34.7
运输业	船舶、飞机、汽车、铁路车辆、危险品运输	297	21.5
基础设施	燃气和液化气输送管线、水路和港口、危险品贮存、机场、铁路高速公路和桥梁	226	16.4
政府	国防、核废料贮存	201	14.6
生产和制造业	油气勘探和生产、石油炼化、化学、石油化工、制药、采矿、造纸、电子、日用品、食品加工、农业	176	12.8

* 引自《腐蚀与防护》2004(1).

在我国，每年由于腐蚀造成的损失也很大，高达数百亿元。随着工业的发展，如不采取必要的措施，腐蚀所带来的损失将越来越严重，间接损失(如停工减产或对环境的污染等)则更大。所以，减轻腐蚀所带来的危害是国民经济各部门和工矿企业所共同关心的问题。

柯伟院士和曹楚南院士在中国工程院咨询项目《中国工业和自然环境腐蚀问题调查与对策》中，对能源、交通、建筑、机械、化工、基础设施、水利和军事设施等典型的行业和企业的腐蚀损失，用Uhlig方法和Hoar方法所得到的2000年腐蚀损失结果分别为2008亿元和2288亿元。如果包括间接损失，我国每年腐蚀总损失可达5000亿元以上，约占国民生产总值(GNP)的5%。项目报告中提出应像对待医学和环保一样重视腐蚀问题、从国家层面上加强腐蚀管理、进一步制定防腐蚀的国家规划和法律、完善防腐蚀的标准和规范体系以及加强基础研究和腐蚀工程教育的建议。

2. Uhlig 估算、Hoar 报告及 NBS/BCL 模型

1) Uhlig 估算

美国麻省理工学院的尤立格教授是腐蚀科学的奠基人之一。早在 1949 年联合国资源保护会上，他就提出美国每年腐蚀经济损失为 55 亿美元的报告，引起了美国和世界的震惊。他认为腐蚀的经济损失可分为直接的经济损失及间接的经济损失两大类。

直接损失包括更换被腐蚀的结构、机器或其零部件所需的费用，如更换冷凝器管、汽车排气管、锅炉、发动机叶片、金属物顶等所需材料及劳力费用。此外，直接损失还包括如采用不锈钢及耐蚀合金替代碳钢时所引起的增加费用；涂层如热镀锌、电镀镍、油漆等的费用；添加缓蚀剂的费用以及干燥储存金属设备及零部件的费用。

间接损失较难估算，一般包括如下 5 方面：

(1) 停工。例如，炼油厂更换一根腐蚀的钢管只需几百美元，但停工一小时，产值可能损失几万美元。

(2) 产品损失。腐蚀管道可导致油、气或水的丧失。

(3) 降低产品效率。由于腐蚀产物沉积管内，减小了管的内径，从而需增泵运能力。仅此一项，导致年损失 4000 万美元。

(4) 产品的污染。制造肥皂的工厂由于钢管的腐蚀，可导致成批的产品报废；微量的金属可改变染料的颜色；美国食物及药物局规定，食物中铅不能超过 1×10^{-6} 质量分数，由于铅的腐蚀，会使这类产品报废。

(5) 腐蚀容差设计。由于缺乏恰当的腐蚀速率数据或者缺乏控制腐蚀的措施，为了“安全”，经常对金属构件给予“充裕”的腐蚀容差，增加了管道的壁厚，浪费了材料。且对于一些运动的金属构件，如抽油杆来说，增加了重量将会增加其随后的能耗。

上述间接损失使美国年直接腐蚀损失在 55 亿美元基础上增加了十几亿美元。

2) Hoar 报告

Hoar 委员会于 1971 年向英国技术部提出的报告中，按行业列出 1970 年英国的腐蚀费用。从统计结果发现：腐蚀损失最多的 4 个部门依次为运输、海洋、建筑及石化。其总腐蚀占整个腐蚀损失的 77.66%。而采用现有的腐蚀防护技术，这 4 个部门可分别节省损失的 28.57%、19.64%、25%及 8.33%。此外，在估计腐蚀损失的 13.65 亿英镑中，若能利用现有的腐蚀防护技术，可节省 22.71%。

Hoar 报告还指出，腐蚀是石油及化工部门工厂及产品的主要问题，而航空部门由于安全原因，也十分重视腐蚀和防护。但是，在另一些部门，如运输、建筑、海洋部门则认为腐蚀不可避免，在经济上不值得控制，更不值得去管理它。

3) NBS/BCL 模型

NBS 与 BCL 合作，在执行美国国会关于调查研究美国腐蚀的年损失时，首先分析了过去这类工作存在的一些局限性，即数据库小、腐蚀费用的有关定义的结构松散、经济分析技术的应用不够。为了克服这些局限性，NBS 与 BCL 两个单位的腐蚀专家与经济学家合作，搜集了足够的工业数据，提出了一个经济模型，从而确定腐蚀的经济效应，相关模型可参见阅读材料 5。基于该模型的计算结果表明，1975 年美国总的腐蚀损失为 820 亿美元，占国家总产值(GNP)的 4.9%；其中约 40%的腐蚀费用是可避免的，即可节省的损失约 330 亿美元；由于技术和经济方面的原因，总腐蚀费用的未确定度为±30%。

1.3.2 腐蚀造成的其他损失

材料腐蚀除造成严重的经济损失外，还会危及人身安全，造成许多灾难性事故，如因腐蚀造成的容器的爆炸，化工设备的突然破坏，飞机、火车、汽车的事故等。腐蚀在耗费宝贵的资源和能源的同时还会引起严重的环境污染问题。腐蚀产生的“三废”及各种有害物质泄漏、排放到大气、土壤、江河及海洋中，破坏了生态平衡，妨碍了国民经济的可持续发展。据统计，每年由于腐蚀可造成10%～20%的金属损失。中国2008年钢铁总产量约5亿吨，按照10%计算，中国一年就有5000万吨钢铁被腐蚀掉了，相当于当年武汉钢铁(集团)公司和鞍本钢铁集团公司二者年产量之和。

因此，研究材料腐蚀与控制，特别是搞好腐蚀控制，掌握现代腐蚀与防护新技术可以促进新技术的发展，节省材料，延长设备使用寿命，节省大量资金，保证安全生产，减少环境污染，获得显著的经济效益，对经济的可持续发展具有极重要的作用。

1.4 材料腐蚀速率的表示方法

材料遭受腐蚀后，其质量、尺寸、力学性能、加工性能、组织结构及电极过程均发生变化。材料腐蚀程度的大小，根据腐蚀破坏形式不同而有不同的评定方法，如可用物理和力学性能的变化率表示腐蚀的程度。在全面腐蚀情况下通常采用质量指标、深度指标和电流指标来衡量腐蚀程度，并用平均腐蚀速率表示。

1.4.1 失重法与增重法

材料腐蚀速率可以由样品在腐蚀前后质量的变化进行评定。如果根据质量的减少来测定，可以用式(1-1)表示其腐蚀速率

$$\nu^{-}=\frac{m_0-m_1}{S\cdot t} \tag{1-1}$$

式中，ν^{-}为腐蚀速率，g/(m^2·h)；m_0为样品腐蚀前的质量，g；m_1为样品腐蚀后的质量，g；S为样品表面积，m^2；t为腐蚀的时间，h。

显然，此法只能在均匀腐蚀并能很好地清除材料表面的腐蚀产物时采用。当材料表面的腐蚀产物全部附在上面或者脱落下来但能完整收集起来时可根据样品增重进行计算。此时可用式(1-2)表示其腐蚀速率

$$\nu^{+}=\frac{m_2-m_0}{S\cdot t} \tag{1-2}$$

式中，ν^{+}为腐蚀速率，g/(m^2·h)；m_2为带有腐蚀产物的样品的质量，g，应将腐蚀产物根据其成分换算成纯物质(如金属)的质量。

1.4.2 由腐蚀深度来表示腐蚀速率

用质量变化表示腐蚀速率的方法没有将腐蚀深度表达出来。从工程应用的观点来看腐蚀深度或构件变薄的程度将直接影响待测部分的寿命，因此由腐蚀深度表示腐蚀速率更具有实用意义。

将构件的质量损失换算成腐蚀深度的公式为

$$\nu_L=\frac{24\times365\nu^{-}}{1000\rho}=8.76\,\frac{\nu^{-}}{\rho} \tag{1-3}$$

式中，ν_L 为用腐蚀深度表示的腐蚀速率，mm/a(a 代表年)；ν^{-} 为用质量损失表示的腐蚀速率，g/(m^2 · h)；ρ 为金属密度，g/m^3。

由于腐蚀速率以 mm/a 表示常带有小数，为把小数变为整数，工程上常以每年密尔数表示腐蚀速率(mil/a)。密尔单位与公制单位的换算关系为：1mil/a=0.025mm/a=25μm/a。

根据金属全面腐蚀的材料耐蚀性，按照腐蚀速率，可将金属的耐蚀性分为十级标准或三级标准(表 1－2 和表 1－3)加以评价。

表 1－2　金属耐蚀性的十级标准

耐蚀性分类	等级	腐蚀速率(mm · a^{-1})	耐蚀性分类	等级	腐蚀速率(mm · a^{-1})
Ⅰ完全耐蚀	1	<0.001	Ⅳ尚耐蚀	6	0.1～0.5
Ⅱ很耐蚀	2	0.001～0.005		7	0.5～1.0
	3	0.005～0.01	Ⅴ欠耐蚀	8	1.0～5.0
Ⅲ耐蚀	4	0.01～0.05		9	5.0～10.0
	5	0.05～0.1	Ⅵ不耐蚀	10	>10.0

表 1－3　金属耐蚀性的三级标准

耐蚀性分类	等级	腐蚀速率/mm · a^{-1}	耐蚀性分类	等级	腐蚀速率/mm · a^{-1}
耐蚀	1	<0.1	不可用	3	>1.0
可用	2	0.1～1.0			

1.4.3　由电流密度来表示腐蚀速率

在均匀腐蚀时，可以由金属电化学腐蚀过程的阳极电流密度的大小来衡量金属的电化学腐蚀速率。由法拉第定律推知，腐蚀速率电流指标(即阳极电流密度)和腐蚀速率失重指标之间关系如下

$$I_a=\nu^{-}\times\frac{n}{A}\times26.8\times10^{-4} \tag{1-4}$$

式中，I_a 为腐蚀速率电流指标，即阳极电流密度，A/cm^2；ν^{-} 为腐蚀速率失重指标，g/(m^2 · h)；A 为金属的原子量；n 为金属的化合价；26.8 为法拉第常数，A · h。

评定材料腐蚀速率还可以通过测定腐蚀前后材料的力学性能的变化率及材料的电阻变化等来进行。

阅读材料1-2

环氧树脂胶粘剂耐蚀性的力学性能指标的实例

在工程修补中，胶粘剂的耐腐蚀性是考虑的重要指标之一。表 1－4 为 4 种胶粘剂配方。

表 1-4　环氧树脂胶粘涂层的配比

配方＼编号	E-44	E-51	PA	T-31	KH550	MMT
A	30	70	30	19	0	0
B	30	70	30	19	0	7
C	30	70	30	19	1.5	0
D	30	70	30	19	1.5	7

试样尺寸为 100mm×25mm×3mm、涂覆厚度为 0.1mm、搭接长度为(20～25)mm ±0.5mm。分别采用机油、3%盐酸水溶液、15%氢氧化钠水溶液和盐雾 4 种介质进行胶粘剂腐蚀试验，经浸泡后的试样测定拉伸剪切强度的变化。在 WE/30 型液压式万能试验机上进行拉伸剪切试验，加载速度为 10～20mm/min，按式(1-5)计算胶粘剂的耐蚀性强度保持率

$$K=\frac{\sigma}{\sigma_0}\times 100 \tag{1-5}$$

式中，K 为粘接强度保持率(%)；σ 为耐化学试剂试验后粘接强度，MPa；σ_0 为耐化学试剂试验前常态下的粘接强度，MPa。

4 种胶粘剂在无介质和腐蚀介质中的拉伸剪切强度见表 1-5。

表 1-5　4 种胶粘剂的拉伸剪切强度　MPa

配方＼介质	HCl 溶液	NaOH 溶液	NaCl 溶液	机油	无介质
A	5.20	5.76	5.54	5.92	7.53
B	10.33	10.99	11.43	12.60	14.07
C	8.90	10.93	9.77	11.76	12.65
D	14.18	16.41	15.36	17.43	18.31

不同配方在不同介质中的保持率见表 1-6。

表 1-6　不同胶粘剂在不同介质中的保持率　(%)

配方＼介质	HCl 水溶液	NaOH 水溶液	NaCl 水溶液	机油
A	69.06	76.49	73.57	78.62
B	73.42	87.22	81.24	89.55
C	70.36	86.64	77.23	92.96
D	77.44	89.62	83.89	95.19

资料来源：刘敬福．四种环氧胶粘剂耐腐蚀性能研究，中国胶粘剂，2007(7)．

应当指出，以上腐蚀速率表示法适用于全面腐蚀，局部腐蚀速率不能采用上述表示方法来表达。金属的腐蚀速率一般随时间而变化，在试验时应测定腐蚀速率随时间的变化规律，选择合适的时间以测得稳定的腐蚀速率。高分子材料耐蚀性评定一般用腐蚀前后材料的质量变化及强度变化来评价，质量变化及强度变化越小，材料耐蚀性越好，目前世界各国标准均不统一。无机非金属材料的耐蚀性以其耐酸度、耐碱度和强度变化来评定。

1.5 材料的腐蚀控制

通过腐蚀分类可知，腐蚀破坏的形式是很多的，其造成的危害严重，对其进行控制是必要也是必须的。若充分利用现有的防腐蚀技术，广泛开展防护教育，实施科学管理，腐蚀造成的经济损失中有30％～40％是可以避免的。可见，腐蚀控制工作的潜在经济效益是不容忽视的。

根据不同条件，人们采用的腐蚀控制方法也不同，以下对实践中常用的几类防护技术进行简单概括。

1.5.1 正确选材和防腐蚀设计

正确选材是根据使用的介质环境和使用条件，正确地选用金属材料或非金属材料。防腐蚀设计是对产品进行合理的结构设计和工艺设计，重点考虑材料匹配、结构合理、结构间连接防止缝隙产生等，目的是减少产品在加工、装配、储存等环节中的腐蚀。

1.5.2 电化学保护

电化学保护是利用外部电流使材料电位发生改变而防止腐蚀的一种方法，可以分为阳极保护和阴极保护。

1. 阳极保护

阳极保护是由钝化溶液和易钝化的金属组成的腐蚀体系，在金属表面通入足够的阳极电流，使金属的电位达到并保持在钝化区内以防止被保护金属设备的腐蚀。

2. 阴极保护

阴极保护是利用电化学原理，对被保护的金属设备进行外加阴极极化(通入足够的阴极电流)，使阳极(被保护的金属)腐蚀溶解速率降低或避免腐蚀。

1.5.3 改变腐蚀环境

腐蚀是由环境和材料共同作用的结果，如果环境改变，腐蚀状况相应也会改变，所以从控制环境角度，应做好以下防护工作。

1. 温度和流速

一般温度降低，腐蚀速率降低；流速是一个复杂的因素，流速增加往往加速腐蚀，但也可能引起钝化而降低腐蚀倾向。

2. 介质处理

介质处理包括除去介质中的有害成分，调节介质的pH值，改变气体介质的湿度等。

3. 应力

应力存在将使腐蚀加速，去除应力的处理十分重要。

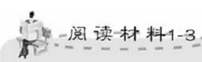
4. 缓蚀剂

在封闭或循环的体系中使用缓蚀剂，可以改变腐蚀环境，降低材料腐蚀速率，目前，缓蚀剂处理已成为工业防腐蚀的主要手段之一。

1.5.4 材料与腐蚀环境隔绝处理

在被保护基体上施加保护涂层，包括金属涂层和非金属涂层，是历史悠久的防护方法，它至今仍然是腐蚀控制主要的、有效的方法之一。

除此之外，在可能的条件下，实施现场监测、加强监控手段及技术管理和行政管理，使材料发挥最大的潜能。



腐蚀学术与研究机构

1. 世界著名腐蚀学术与研究机构

世界腐蚀理事会(ICC)、美国腐蚀工程师协会(NACE)、欧洲腐蚀联合会(EFC)、英国腐蚀工程师协会(BACE)、英国曼彻斯特大学腐蚀中心(UMST)、比利时腐蚀研究中心(CEBELCOR)、丹麦腐蚀研究中心、日本防锈协会(JACC)、日本腐蚀防蚀协会、日本腐蚀工程师协会(JSOE)。

2. 我国腐蚀学术和研究机构

中国腐蚀与防护学会、中国科学院海洋研究所(青岛市海洋环境腐蚀与防护重点实验室)、中国化工防腐蚀技术协会、钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所、北京科技大学(联合国腐蚀中心、环境断裂教育部重点实验室)、机械工业材料保护研究所、兵器工业59所国防科技环境实验中心、北京航空材料研究院(金属腐蚀与防护研究室)、中船重工725所(腐蚀与防护国防科技重点实验室)、中国科学院金属研究所(腐蚀与防护国家重点实验室、金属腐蚀控制国家环境技术研究中心、全国环境腐蚀站网综合研究中心)。

3. 中文腐蚀期刊

《中国腐蚀与防护学报》、《腐蚀科学与防护技术》、《材料保护》、《腐蚀与防护》、《表面技术》、《表面工程》、《化学清洗》、《石油化工腐蚀与防护》、《四川化工与腐蚀控制》、《化工设备与防腐蚀》、《全面腐蚀控制》、《装备与环境工程》、《现代涂料与涂装》、《中国涂料》、《涂料工业》。

资料来源：曾荣昌. 材料的腐蚀与防护. 化学工业出版社，2006.

本 章 小 结

腐蚀与防护的问题已日益为各部门所重视。材料腐蚀与控制从其发展历程上看，人们首先并且现在仍在广泛研究的是金属腐蚀及防护。由于非金属材料在实际应用中品种多、增长快、范围广，对于腐蚀的定义，人们已逐渐达成共识：所有金属和非金

属材料由于受到环境的化学作用而产生的破坏或变质均属于腐蚀。每一个学科都需要分类，由于腐蚀领域大而且多种多样，材料又包含金属及非金属(及其复合材料)，因此从不同的角度有不同的分类方法。材料腐蚀速率的大小，根据腐蚀破坏形式不同，有不同的评定方法。材料的腐蚀与防护是材料问题，根据不同条件，人们采用腐蚀控制的方法也不同，但应按照材料的资源、能源、环保、经济和性能5个方面去评价防护措施。



一、填空题

1. 通常所说的八大局部腐蚀形态是指__________、__________、__________、__________、__________、__________、__________、__________。

2. 具有代表性的研究腐蚀经济损失的有__________估算、__________报告和__________模型。

3. __________是宏观腐蚀学的核心。

二、名词解释

金属腐蚀、材料腐蚀、腐蚀学、微观腐蚀学、宏观腐蚀学。

三、下列现象是否属于腐蚀，简述原因

升华、聚合物老化、金属表面生锈、金属因磨损失重。

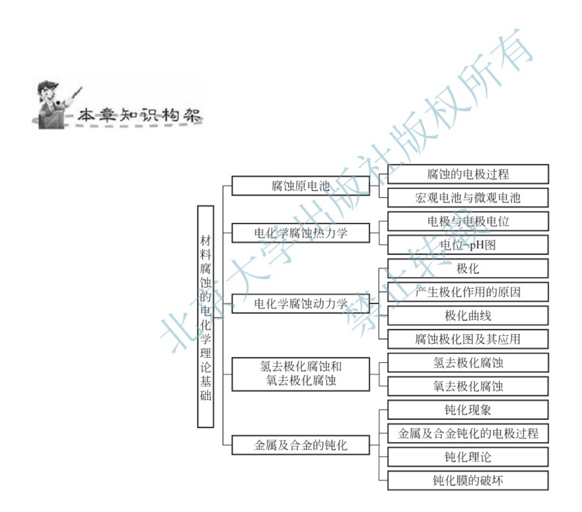
四、计算题

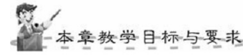
一块锌板，在$10cm^2$面积上流过的阳极电流为1.5×10^{-3}A。求一年后该锌板被腐蚀的深度。(以mm表示，已知锌的原子量为65.4，锌的密度为$7.1g/cm^3$)。

五、思考题

1. 以金属腐蚀为例，说明材料腐蚀的分类方法及内容。
2. 化学腐蚀和电化学腐蚀的区别和联系是什么?
3. 说明常用的材料腐蚀的控制方法。

第 2 章 材料腐蚀的电化学理论基础





- 了解电化学腐蚀的电极过程，理解宏观腐蚀电池和微观腐蚀电池。
- 掌握电极电位、平衡电位和非平衡电位的概念，理解标准电极电位和电位序的含义。
- 掌握电位- pH 图在腐蚀与防护研究中的应用。
- 掌握极化的概念、分类，理解产生极化的原因，理解析氢腐蚀和吸氧腐蚀反应的历程，掌握析氢过电位和氧离子化过电位的定义及其对材料腐蚀的影响。
- 掌握材料钝化的含义及典型材料钝化过程的阳极极化曲线和各特征点的意义，了解材料钝化的代表性理论。

导入案例

试做以下实验并观察实验现象：

(1) 将锌片和铜片或铂片分别放入盛有 HCl 的玻璃器皿中，互不接触，可以观察到在锌片上有许多气泡从表面上逸出，而铜片或铂片上没有气泡逸出。将锌片与铜片或铂片接触，此时可以观察到大量气泡从铜片或铂片表面逸出，而锌片表面的气泡相对减少，但有黑色物质从锌片表面析出。

(2) 用塑料绳系好 4 片 Q235 钢试样。两片分别放入 20%、40%的 HNO_3 溶液中，另两片放入 60%的 HNO_3 溶液中，发现在 20%和 40%的 HNO_3 溶液中试样反应剧烈，有黑色沉淀溶入溶液和棕黄色浓烟冒出，在 60%的 HNO_3 溶液中的两片试样则观察不到任何反应发生。将 60%的 HNO_3 溶液中的一片试样取出，再放入 20%的 HNO_3 溶液中，仍旧看不到试样与溶液的反应，而将 60%的 HNO_3 溶液中的另一片试样取出放入 $1mol \cdot L^{-1}$ 的 HCl 溶液中，则可以观察到试样表面发生腐蚀反应，有气泡冒出。

问题：你能对上述实验现象给出合理的解释么？

要解释实验(1)，需了解腐蚀原电池的机构和作用，以及原电池工作过程中的电极反应；实验(2)则是金属和合金在一定条件下出现的钝化现象，钝化现象在一定程度上、一定条件下可以保持，另外条件下钝化现象则有可能遭到破坏。腐蚀原电池及金属的钝化均是腐蚀电化学的理论内容。

2.1 腐蚀原电池

2.1.1 腐蚀的电极过程

1. 金属电化学腐蚀的电极过程

金属的腐蚀实质是金属和介质发生氧化还原反应。根据条件的不同，这种氧化还原反应可分为两种不同的过程进行。

一种过程是氧化剂直接与金属表面的原子接触、化合，形成腐蚀产物，即氧化还原反应在反应粒子接触的瞬间直接在反应点上完成。这种腐蚀所引起的金属破坏称为化学腐蚀。

另一种过程则是金属腐蚀的氧化还原反应存在于两个同时进行却又相对独立的过程。例如，金属锌在有 NaCl 存在的环境里，ZnO 是最初形成的表面物质，在有水的情况下，ZnO 迅速转化为不同晶体结构的 $Zn(OH)_2$。$ZnCl_2$ 是可溶的，可以与 $Zn(OH)_2$ 相结合形成没有保护性的盐。腐蚀产物是按以下过程形成的。

在阳极区

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e \qquad (2-1)$$

或

$$Zn + 3H_2O \rightarrow ZnO + 2H_3O^+ + 2e \qquad (2-2)$$

或

$$Zn+4H_2O \rightarrow Zn(OH)_2+2H_3O^+ +2e \quad (2-3)$$

在阴极区

$$\frac{1}{2}O_2+H_2O+2e \rightarrow 2OH^- \quad (2-4)$$

$$Zn^{2+}+2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 \quad (2-5)$$

$$Zn(OH)_2+4Zn^{2+}+6OH^-+2Cl^- \rightarrow Zn_5(OH)_8Cl_2 \quad (2-6)$$

这也是一个氧化还原过程，即锌被氧化，而氧被还原。但是反应产物不是由氧分子与锌原子直接接触、结合形成，而是通过阳极过程和阴极过程两个相对独立的过程完成。

发生氧化反应的过程称为金属的阳极过程，发生还原反应的过程称为阴极过程。电化学腐蚀过程由以下几个环节构成。

1）阳极过程

一般是金属变成水合离子转入溶液中，即发生金属的溶解，同时在金属上留下等当量的自由电子。

2）电子的流动

电子从阳极流向阴极(在金属中依靠电子从阳极经导线流向阴极，在电解质溶液中依靠离子的迁移)，形成回路。

3）阴极过程

溶液中的某些离子、原子和分子在阴极上发生还原反应，中和掉从阳极流入的电子。

腐蚀电池的三个过程是相互联系的，缺一不可。如果其中一个环节停止进行，则整个腐蚀过程也就停止。

2. 电化学腐蚀的次生过程

电化学腐蚀过程中，靠近阴极区的溶液里，还原产物的离子(如 OH^- 离子)浓度增加，使溶液 pH 值升高。于是在电解质溶液中出现了金属离子浓度和 pH 值不同的区域。从阳极区扩散过来的金属离子和从阴极区迁移来的氢氧根离子相遇形成氢氧化物沉淀产物，称为次生产物，形成次生产物的过程为次生反应。例如，上例中 $ZnCl_2$ 与 $Zn(OH)_2$ 相结合形成的没有保护性的盐 $Zn_5(OH)_8Cl_2$ 就是次生产物。

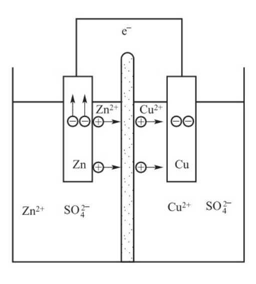


图 2.1 丹尼尔电池示意

2.1.2 宏观电池与微观电池

根据构成腐蚀电池的电极大小，可将腐蚀电池分成两大类，即宏观电池与微观电池。

1. 宏观腐蚀电池

宏观腐蚀电池利用肉眼可分辨出电极极性，而且阴极区和阳极区长时间保持稳定，会产生明显的局部腐蚀。典型的宏观电池有两种。

1）异种金属构成的腐蚀电池

异种金属构成的腐蚀电池包括两种情况。一种是异种金属浸于不同的电解质溶液中，如图 2.1 所示的丹尼尔电池，锌为阳极，发生氧化反应，铜为阴极，

发生还原反应：$Cu^{2+}+2e \rightarrow Cu$。

另一种是异种金属在同一种腐蚀介质中接触构成的腐蚀电偶电池。例如，铜板用钢钉铆接，浸入稀酸中就能构成这类腐蚀电池。

2）浓差电池

同一金属浸入同一电解质溶液中，由于溶液局部的浓度、温度不同时，构成的腐蚀电池通常称作浓差电池。浓差电池主要有溶液盐浓差电池、氧浓差电池和温差电池。

在工程实际中，最常见的危害极大的浓差电池是氧浓差电池，它是由于金属与氧含量不同的腐蚀介质相接触形成的。例如，土壤中的金属管道，由于埋设深度不同或土壤不同区段含氧量存在差异，含氧量低的部分金属电位低，成为阳极遭受腐蚀。又如，盛放电解质水溶液的钢制容器，气液交界的液面处氧浓度高，为阴极，紧靠液面之下的部位贫氧，为阳极，而发生所谓的水线腐蚀。

2. 微观腐蚀电池

微观腐蚀电池是肉眼难于辨出电极的极性，但确实存在氧化还原反应过程的原电池。微观腐蚀电池是由于金属表面的电化学不均匀性，在金属表面上微小区域或局部区域存在电位差引起的。微观电池主要有以下几种。

1）化学成分不均匀引起的微电池

这种微电池主要是由于金属的化学成分不纯或合金的化学成分不均匀引起的。例如，钢铁中的碳化物、石墨、硫化物的电位比基体铁正，可与基体构成微观电池。

2）金属组织不同或结构不均匀性引起的微电池

前者如双相合金，合金中析出第二相，多数情况，第二相是阴极相，基体为阳极相。后者如金属及合金的晶粒与晶界间存在差异，电位也有差异，一般晶粒是阴极，晶界能量高、不稳定，作为腐蚀电池的阳极而优先发生腐蚀。

3）金属表面物理状态不均匀性引起的微电池

物理状态是指表面粗糙度、应力及变形的不均匀性和腐蚀产物的特性等。例如，金属的各部分变形、加工不均匀、晶粒畸变，都会导致形成微观电池。一般形变大、内应力大的部位为阳极而腐蚀。此外，温差、光照等不均匀也可形成微观电池。

4）金属表面膜不完整引起的微电池

无论是金属表面的钝化膜还是涂覆的阴极性镀层，如果该膜层不完整，有裂纹或孔隙，则缺陷处的基体电位较膜层电位负，成为微电池的阳极而遭受腐蚀。

可见，腐蚀原电池是将外电路短路的电池。在研究电化学腐蚀时，腐蚀原电池是非常重要的，是研究各种腐蚀类型和破坏形态的基础。

2.2 电化学腐蚀热力学

一种电化学腐蚀能否发生，如何判断，这些都是电化学腐蚀的热力学条件问题。

材料腐蚀的电化学过程，从热力学上看是从热力学不稳定状态向热力学稳定状态的转变过程。根据热力学原理，可用 Gibbs 自由能来判断电化学腐蚀反应发生的方向和限度。即一个电化学腐蚀反应能否发生，如同化学反应过程一样，要看整个体系的自由能是否降

低，如果反应体系由初始态转变为终态 Gibbs 自由能降低，该反应就可自发进行。此外，还可以利用电极电位或标准电极电位来判断。在恒温恒压下，由热力学可知，系统 Gibbs 自由能的减少等于过程中系统所做的最大非体积功。在腐蚀电池中，非体积功即为电功，则有

$$(\Delta G)_{T,P}=-nEF \tag{2-7}$$

式中，n 为电极反应式中的电子数；F 为法拉第常数；E 为电池的电动势。

由式(2-7)可见，E 越大。则电池自发反应的倾向也越大。在忽略液界电位和金属接触电位的情况下，电池电动势 E 等于阴极(发生还原反应)的电位 E_c 与阳极(发生氧化反应)的电位 E_a 的电位差

$$E=E_c-E_a \tag{2-8}$$

若想使式(2-7)为负值，必须要式(2-8)大于零。因此，材料发生腐蚀的热力学条件可描述为：材料的氧化还原反应的平衡电极电位比氧化剂反应的平衡电极电位低时，材料的腐蚀会自发进行，否则不会发生腐蚀。

2.2.1 电极与电极电位

一个完整的腐蚀电池由两个电极组成。电池的一个电极称作半电池，电极不仅包含电极自身，而且也包括电解质溶液。电极可定义为：电子导体(金属等)与离子导体(液、固体电解质)相互接触，并有电子在两相之间迁移而发生氧化还原反应的体系。

电极可以分为单电极和多重电极。单电极在电极的相界面上发生唯一的电极反应，单电极包括金属电极、气体电极(氢电极、氧电极、氯电极等)和氧化还原电极(惰性金属电极)三种，单电极往往可以实现电子交换和物质交换平衡，称为可逆电极，有平衡电位。多重电极则可以在一个电极上同时发生两个或两个以上的电极反应，一般均是不可逆电极，无平衡电位可言，只能建立起非平衡电位。

在金属与溶液的界面上进行的电化学反应称为电极反应。电极反应导致在金属和溶液的界面上形成双电层，双电层两侧的电位差，即为电极电位，又称为绝对电极电位。绝对电极电位是无法测得的，但可通过测量电池电动势的方法测出其相对电极电位。

1. 双电层的建立

金属是通过金属键结合而成的晶体，金属晶体由按照一定点阵方式排列的金属正离子和在其间流动的电子组成。在金属浸入电解质溶液中后，金属表面的正离子由于极性水分子的作用发生水化。当水化时产生的水化能足以克服金属晶体中正离子与电子之间的引力时，金属表面一部分正离子就会脱离金属进入溶液中形成水化离子(发生氧化反应)，而与这些离子保持电中性的电子留在金属表面而使金属表面带负电。与此同时，水化了的金属离子由于静电引力或热运动等作用，也有解脱水化从溶液中重新回到金属表面与电子结合的趋势。当水化过程和解脱水化过程建立如下的动态平衡时

$$\underset{\text{在金属表面上}}{M^{n+}\cdot ne}+mH_2O\rightleftharpoons \underset{\text{在溶液中}}{M^{n+}\cdot mH_2O}+\underset{\text{在金属上}}{ne} \tag{2-9}$$

此时，过剩电子紧密排列在金属表面上，靠近金属表面的液层中排列着带正电的金属水化离子。于是在金属/溶液界面上形成了如图 2.2(a)所示的双电层结构。许多金属如 Fe、Zn、Cd、Mg 等浸入水或酸、碱、盐的水溶液中就形成这种双电层。由于这种双电层

中金属表面积累负电荷，故称这类金属为负电性金属。

如果水化能不足以克服金属离子与电子的吸引力，则溶液中部分水化的金属正离子将在金属表面沉积而成为金属晶体中的正离子，结果使金属表面带正电。与金属表面相接触的液层，由于阴离子的过剩聚集而带负电，这样可以建立起一个如图 2.2 (b)所示的双电层结构。很多正电性的金属在含有正电性金属离子的溶液中常会形成这种类型的双电层，如 Cu、Hg、Pt 分别在 Cu、Hg、Pt 盐溶液中就形成这种双电层。

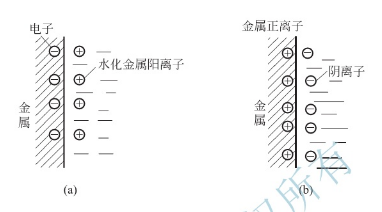


图 2.2 金属在溶液中形成的双电层

某些正电性金属(如 Pt)或导电的非金属(如石墨)，在电解质溶液中，它们既不能被水化而进入溶液，也没有金属离子解脱水化沉积到表面，就出现另外一种双电层，其符号与图 2.2(b)所示的双电层结构一样。此时，金属 Pt 表面上能吸附一层氧分子，氧分子在电极上夺取电子并和水作用生成氢氧离子，即发生电化学反应

$$O_2+4e+2H_2O \rightleftharpoons 4OH^- \tag{2-10}$$

这种电极称为氧电极，类似的还有氢电极(发生析氢反应)，这类电极统称为气体电极。气体电极作为电极的导体本身不参加反应，仅起电子导通和反应的载体作用。

关于双电层的精细结构，1879 年亥姆赫兹提出了平板电容器的紧密双电层结构模型，1901 年古伊和 1913 年奇普曼根据离子热运动原理，提出了扩散层双电层结构模型，斯特恩(Stern)于 1924 年把古伊-奇普曼模型和亥姆赫兹模型结合起来，认为双电层是由紧密层和分散层组成的。紧密层是离子较有秩序排列的紧贴金属表面的薄液层，分散层是距金属表面稍远处，离子不规则分布的液层。

2. 平衡电位和标准电极电位

当金属浸在同种金属离子的溶液中发生唯一的一种电极反应，且当电极反应达到动态平衡时，即金属的溶解速度等于金属离子的沉积速度时，将这种电位称为平衡电位或可逆电位。平衡电位的值主要取决于金属的性质，同时又与溶液的浓度、温度等因素有关。可用能斯特公式计算如下

$$E=E_0+\frac{RT}{nF}\ln C \tag{2-11}$$

式中，C 为金属离子的浓度(活度)；E 为为浓度为 C 时金属的电位，V；E_0 为金属的标准电极电位，V；F 为法拉第常数(9.65×10^4C/mol)；n 为平衡电极反应中金属的离子价；R 为气体常数($8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)；$T$ 为绝对温度，K。

在标准状态下：当该金属离子活度为 1，温度为 298K，气体分压为 100MPa 时，金属

的平衡电位称为该金属的标准电极电位(标准氢电极为参比电极)。

将各种金属的标准电极电位按从小到大依序排列成表，即为金属的电位序，见表2-1。电位序表征金属以离子态进入溶液的倾向，其值是在标准状态下测得的(相对于标准氢电极电位)。

表2-1　常见金属在298K时的标准电极电位(电位序)及其热力学稳定性

热力学特性	金属电极反应	E_0/V
1. 热力学上很不稳定的金属(贱金属)，甚至能在不含氧或氧化剂的中性介质中发生腐蚀	$Li=Li^{+}+e$	−3.405
	$Rb=Rb^{+}+e$	−2.925
	$K=K^{+}+e$	−2.924
	$Ba=Ba^{2+}+2e$	−2.906
	$Ca=Ca^{2+}+2e$	−2.867
	$Na=Na^{+}+e$	−2.714
	$La=La^{3+}+3e$	−2.522
	$Y=Y^{3+}+3e$	−2.372
	$Mg=Mg^{2+}+2e$	−2.364
	$Th=Th^{4+}+4e$	−1.900
	$Hf=Hf^{4+}+4e$	−1.700
	$Al=Al^{3+}+3e$	−1.662
	$Ti=Ti^{2+}+2e$	−1.628
	$Zr=Zr^{4+}+4e$	−1.529
	$U=U^{4+}+4e$	−1.500
	$Ti=Ti^{3+}+3e$	−1.210
	$V=V^{2+}+2e$	−1.186
	$Mn=Mn^{2+}+2e$	−1.180
	$Nb=Nb^{3+}+3e$	−1.100
	$Cr=Cr^{2+}+2e$	−0.913
	$V=V^{3+}+3e$	−0.876
	$Ta=Ta^{5+}+5e$	−0.810
	$Zn=Zn^{2+}+2e$	−0.763
	$Cr=Cr^{3+}+3e$	−0.744
	$Ga=Ga^{3+}+3e$	−0.529
	$Te=Te^{2+}+2e$	−0.510
	$Fe=Fe^{2+}+2e$	−0.440
2. 热力学上不稳定的金属(半贱金属)，不含氧时，在中性介质中是稳定的，在酸性介质中发生腐蚀	$Cd=Cd^{2+}+2e$	−0.402
	$In=In^{3+}+3e$	−0.342
	$Mn=Mn^{3+}+3e$	−0.283
	$Co=Co^{2+}+2e$	−0.277
	$Ni=Ni^{2+}+2e$	−0.250
	$Mo=Mo^{3+}+3e$	−0.200
	$Sn=Sn^{2+}+2e$	−0.136
	$Pb=Pb^{2+}+2e$	−0.126
	$W=W^{3+}+3e$	−0.110
	$Fe=Fe^{3+}+3e$	−0.037
3. 热力学上中等稳定的金属(半贵金属)，不含氧时，在中性介质和酸性介质中是稳定的	$Sn=Sn^{4+}+4e$	−0.007
	$Bi=Bi^{3+}+3e$	+0.216
	$Sb=Sb^{3+}+3e$	+0.240
	$As=As^{3+}+3e$	+0.300
	$Cu=Cu^{2+}+2e$	+0.337
	$Co=Co^{3+}+3e$	+0.418
	$Cu=Cu^{+}+e$	+0.521
	$Pb=Pb^{4+}+4e$	+0.784
	$Hg=Hg^{+}+e$	+0.789
	$Ag=Ag^{+}+e$	+0.799
	$Rh=Rh^{3+}+3e$	+0.800
4. 高稳定的金属(贵金属)，在含氧中性介质中是稳定的，在含氧或氧化剂的酸性介质中可能腐蚀	$Hg=Hg^{2+}+2e$	+0.854
	$Pd=Pd^{2+}+2e$	+0.987
	$Ir=Ir^{3+}+3e$	+1.000
	$Pt=Pt^{2+}+2e$	+1.190
5. 完全稳定的金属，在含氧酸性介质中是稳定的。有氧化剂时可溶于络合剂之中	$Au=Au^{3+}+3e$	+1.498
	$Au=Au^{+}+e$	+1.691

表2-1中的数据都是金属裸露状态下的标准电极电位。在电位序中具有较高或较正的可逆电位的金属在电偶中是阴极。在实际情况下，由于表面上氧化物或盐膜的形成，或者由于两种耦合金属周围局部电解质溶液的差别，极性可能跟电位序预计的不同。一种金属表面在不同的电解质溶液中会表现出不同的电位。这样，电位序是随环境而异的，不能作为电偶中极性判断的依据。这时应使用实际测量得到的电极在溶液中的稳定电位，即采用金属或合金的电偶序作为判据。电偶序是指根据金属或合金在一定的电解质溶液等条件下测得的稳定电位的相对大小排列而成的表。表2-2为某些金属在4种溶液中浸泡24h后的腐蚀电位(mV SCE)与电位序的比较表。

表 2-2 某些金属在4种溶液中浸泡24h后的腐蚀电位(mV SCE)与电位序比较表

(试样表面积约 $1cm^2$；用600号砂纸磨光；溶液在室温空气中敞开)

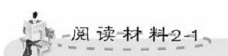
金属	标准电极电位（E_{SCE}）	在 $0.1mol \cdot L^{-1}$ HCl溶液中的电极电位	在 $0.1mol \cdot L^{-1}$ NaCl溶液中的电极电位	在 $0.1mol \cdot L^{-1}$ Na_2SO_4 溶液中的电极电位	在 $0.1mol \cdot L^{-1}$ NaOH溶液中的电极电位
Ag	+799	+48	−60	+147	−64
Cu	+324	−139	−189	−43	−231
Pb	−126	−487	−565	−545	−757
Sn	−138	−497	−565	−421	−1096
Ni	−257	−135	−142	−70	−171
In	−338	−680	−646	−651	−600
Fe	−447	−557	−710	−729	−389
Cr	−744	−347	−270	−45	−303
Ta	−750	−213	−295	−154	−500
Zn	−762	−989	−1019	−1049	−555
Zr	−1553	−297	−150	−218	−631
Ti	−1630	−221	−272	−66	−591
Al	−1660	−731	−712	−505	−1351
Mg	−2370	−1894	−1548	−1588	−809

此表所有数据均是根据《腐蚀与防护》2006年第2期整理得到。

表2-3所示为常见金属的阴极系统的平衡电极电位。

表 2-3 常见阴极过程的平衡电位

序号	阴极反应	电位/V	序号	阴极反应	电位/V
	中性介质(pH=7)			酸性介质(pH=0)	
1	$Al(OH)_3+3e \rightarrow Al+3OH^-$	−1.940	19	$2H^++2e \rightarrow H_2$	0.000
2	$TiO_2+2H_2O+4e \rightarrow Ti+4OH^-$	−1.272	20	$Fe^{3+}+e \rightarrow Fe^{3+}$	+0.771
3	$FeS+2e \rightarrow Fe+S^{2-}$	−1.000	21	$NO_3^-+3H^++2e \rightarrow HNO_2+H_2O$	+0.940
4	$Cr(OH)_3+3e \rightarrow Cr+3OH^-$	−0.886	22	$NO_3^-+4H^++3e \rightarrow NO+2H_2O$	+0.960
5	$Zn(OH)_2+2e \rightarrow Zn+2OH^-$	−0.830	23	$ClO_3^-+3H^++2e \rightarrow HClO_2+H_2O$	+1.210
6	$Fe(OH)_2+2e \rightarrow Fe+2OH^-$	−0.463	24	$O_2+4H^++4e \rightarrow 2H_2O$	+1.229
7	$H^++H_2O+2e \rightarrow H_2+OH^-$	−0.414	25	$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e \rightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$	+1.330
8	$Co(OH)_2+2e \rightarrow Co+2OH^-$	−0.316	26	$PbO_2+4H^++2e \rightarrow Pb2^++2H_2O$	+1.455
9	$Fe_3O_4+H_2O+2e \rightarrow 3FeO+2OH^-$	−0.315	27	$Mn^{3+}+e \rightarrow Mn^{2+}$	+1.510
10	$Fe(OH)_3+e \rightarrow Fe(OH)_2+OH^-$	−0.146		碱性介质(pH=14)	
11	$PbO+H_2O+2e \rightarrow Pb+2OH^-$	−0.136	28	$Mg(OH)_2+2e \rightarrow Mg^{2+}+2OH^-$	−2.690
12	$Cu_2O+H_2O+2e \rightarrow 2Cu+2OH^-$	+0.056	29	$H_2AlO_3^-+H_2O+e \rightarrow Al+4OH^-$	−2.350
13	$CuO+H_2O+2e \rightarrow Cu+2OH^-$	+0.156	30	$Mn(OH)_2+2e \rightarrow Mn+2OH^-$	−1.550
14	$Cu(OH)_2+2e \rightarrow Cu+2OH^-$	+0.190	31	$2H_2O+2e \rightarrow H_2+2OH^-$	−0.828
15	$O_2+H_2O+2e \rightarrow 2H_2O_2+2OH^-$	+0.268	32	$FeCO_3+2e \rightarrow Fe+CO_3^{2-}$	−0.756
16	$Mn(OH)_3+e \rightarrow Mn(OH)_2+OH^-$	+0.514	33	$ClO_3^-+H_2O+2e \rightarrow ClO_2^-+2OH^-$	+0.330
17	$O_2+2H^++4e \rightarrow 2OH^-$	+0.815	34	$ClO_4^-+H_2O+2e \rightarrow ClO_3^-+2OH^-$	+0.360
18	$2H_2O_2+2e \rightarrow 2OH^-$	+1.356	35	$O_2+2H_2O+4e \rightarrow 4OH^-$	+0.401
			36	$ClO_2^-+H_2O+2e \rightarrow ClO^-+2OH^-$	+0.660
			37	$O_3+2H_2O+2e \rightarrow O_2+2OH^-$	+1.240



参比电极

试验电极的电极电位的绝对值是很难测定的，只能给出相对于参比电极的相对电位，因此测量电极电位时应注明所用的参比电极。

测量各种电极电位时作为参照比较的电极称为参比电极。将被测定的电极与精确已知电极电位数值的参比电极构成电池，测定电池电动势数值，就可计算出被测定电极的电极电位。参比电极必须是电极反应为单一的可逆反应的电极，电极电位稳定和重现性好。通常多用微溶盐电极作为参比电极，氢电极只是一个理想的但不易于实现的参比电极。常用的参比电极有以下几种。

(1) 标准氢电极。作为零基准的标准氢电极按国际规定为以镀铂黑的铂片浸在 H^+ 活度为1的溶液和 10^5 Pa 氢压气氛中构成的电极。此种电极在任何温度下的平衡电位都规定为零。这样得到的电极电位称为标准氢标电位，相应度量系统称为氢标，用 SHE 表示。大多数手册给出的电极电位数据，如无特殊说明，均指氢标电位。

实际测量中，氢电极的制备和使用十分不便，因此引入二次标准，实际中广泛使用其他类型的参比电极。这些电极制备容易，电位十分稳定(受温度、电流等影响很小)。

(2) 铜/硫酸铜电极。铜电极是金属铜浸在含有 Cu^{2+} 的溶液中构成的电极。硫酸铜电极是工业中常用的参比电极。例如，地下管线阴极保护时，就是用它作为参比电极。

(3) 甘汞电极。甘汞电极(SCE)是汞和甘汞与不同浓度的 KCl 溶液组成的电极，它的电极电位可以与标准氢电极组成电池而精确测定，所以又称这种电极为二级标准电极。甘汞电极是参比电极中用得最多的一种，电位稳定，再现性好，缺点是对温度较敏感。

(4) 银-氯化银电极。银-氯化银电极可以直接在中性氯化物溶液中使用，适合微区测量，高温稳定性好，是在高温溶液中经常采用的一种参比电极。

资料来源：孙秋霞. 材料腐蚀与防护. 北京：冶金工业出版社，2002.

2.2.2 电位-pH 图

按照 Nernst 方程，电极电位与溶液的溶质离子活度有关，当有 H^+ 或 OH^- 参与反应时，还与溶液的 pH 值有关。以电极反应的平衡电极电位(相对于标准氢电极的电位)为纵坐标，溶液 pH 值为横坐标绘出的反映系统状态的电化学平衡图，称为电位-pH 图。它是由比利时科学家布拜(M. Pourbaix)等人在 20 世纪 30 年代研究金属腐蚀问题时首先提出的，故也称为布拜图。最简单的电位-pH 图仅涉及一种金属元素(及其氧化物或氢氧化物)与水构成的体系，目前已有 90 多种元素与水构成的电位-pH 图汇编成册，发表在《水溶液中的电化学平衡图图集》一书中。

根据电位-pH 图可以直接判断在给定条件下反应进行的可能性。图中明确地示出一定的电位和 pH 值条件下系统的稳定物态或平衡物态。由此可从热力学上很方便地判断在给定电位和 pH 值条件下反应进行的可能性。

1. 基本原理

由于金属腐蚀的过程大多是电化学的氧化还原反应，因此，金属腐蚀不仅与溶液中离

子浓度有关，还与其 pH 值有关，它们之间存在着一定的函数关系。对每个有 H^+ 参与反应的金属溶液中，其 pH 值和电位呈线性关系。根据热力学数据(平衡常数、标准化学势和溶度积)的计算，对任一腐蚀体系，可作出其电位- pH 关系图。现以 Fe - H_2O 为例，说明如何建立电位- pH 图。

绘制电位- pH 图，一般可按照下列步骤进行：

(1) 列出有关物质的各种存在状态以及它们的标准生成自由能或标准化学位值。

(2) 列出各种有关物质间可能发生的化学反应平衡方程式，并计算相应的电位或 pH 值表达式。为与相对电极电位的规定一致，把电极反应列成氧化的形式。

(3) 在电位- pH 坐标图上画出各种反应对应的平衡线，最后汇总得到综合的电位- pH 图。

25℃时 Fe - H_2O 体系的电位- pH 图如图 2.3 所示。图中平衡稳定的固相为 Fe、Fe_3O_4 和 Fe_2O_3，直线上圆圈中的号码代表下列反应及平衡关系。

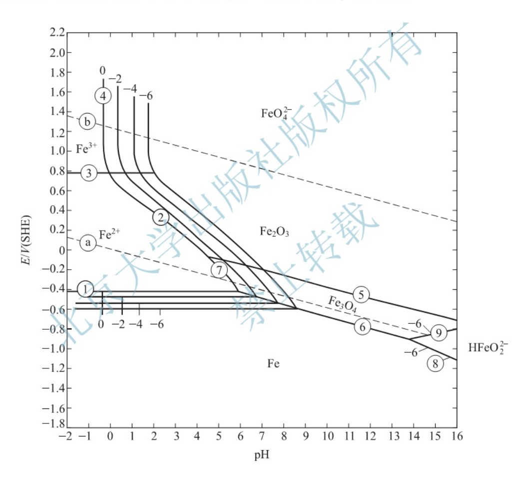


图 2.3　25℃时的 Fe - H_2O 体系的电位- pH 图

① 线表示 Fe 转变为 Fe^{2+} 的反应

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \tag{2-12}$$

25℃时电极电位表达式为

$$E_{Fe/Fe^{2+}} = E^{\circ}_{Fe/Fe^{2+}} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Fe^{2+}} = -0.441 + 0.0295\lg a_{Fe^{2+}} \tag{2-13}$$

可见，E 与 pH 值无关，当 Fe^{2+} 的活度为给定值时，为一水平直线。图中用一组几乎与 pH 轴平行的直线表示不同的 Fe^{2+} 的活度。标 0、−2、−4、−6 的线分别表示 $a_{Fe^{2+}}$ 依次为 $10^0 mol \cdot L^{-1}$、$10^{-2} mol \cdot L^{-1}$、$10^{-4} mol \cdot L^{-1}$ 和 $10^{-6} mol \cdot L^{-1}$。

② 线表示 Fe^{2+} 转变为 Fe_2O_3 的反应

$$2Fe^{2+}+3H_2O \rightarrow Fe_2O_3+6H^++2e \tag{2-14}$$

25℃时电极电位表达式为

$$E_{Fe/Fe^{2+}}=0.771-\frac{2.3RT}{F}\times 3pH-\frac{2.3RT}{F}\lg aFe^{2+}$$

$$=0.771-0.177pH-0.0591\lg a_{Fe^{2+}} \tag{2-15}$$

可见，当 $a_{Fe^{2+}}$ 依次为 $10^0 mol \cdot L^{-1}$、$10^{-2} mol \cdot L^{-1}$、$10^{-4} mol \cdot L^{-1}$ 和 $10^{-6} mol \cdot L^{-1}$ 时，可在电位-pH 图中绘出一组斜线。

③ 线表示 Fe^{2+} 转变为 Fe^{3+} 的反应

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}+e \tag{2-16}$$

25℃时电极电位表达式为(当 $a_{Fe^{2+}}=a_{Fe^{3+}}$)

$$E=0.771+\frac{RT}{F}\lg\frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}=0.771V \tag{2-17}$$

此时为一水平线。

④ 线为水解反应，无电子传递

$$2Fe^{3+}+3H_2O \rightarrow Fe_2O_3+6H^+ \tag{2-18}$$

25℃时

$$pH=-0.28-\frac{1}{3}\lg a_{Fe^{3+}} \tag{2-19}$$

可见，当 $a_{Fe^{3+}}$ 依次为 $10^0 mol \cdot L^{-1}$、$10^{-2} mol \cdot L^{-1}$、$10^{-4} mol \cdot L^{-1}$ 和 $10^{-6} mol \cdot L^{-1}$ 时，可得 pH= −0.28、0.39、1.05 和 1.72 的一组垂直线。

⑤ 线表示 Fe_3O_4 转变为 Fe_2O_3 的反应

$$2Fe_3O_4+H_2O \rightarrow 3Fe_2O_3+2H^++2e \tag{2-20}$$

25℃时

$$E=0.215-0.0591\times pH \tag{2-21}$$

为一斜线。

⑥ 线表示 Fe 转变为 Fe_3O_4 的反应

$$3Fe+4H_2O \rightarrow Fe_3O_4+8H^++8e \tag{2-22}$$

25℃时

$$E=-0.086-0.0591\times pH \tag{2-23}$$

为一斜线。

⑦ 线表示 Fe^{2+} 转变为 Fe_3O_4 的反应

$$3Fe^{2+}+4H_2O \rightarrow Fe_3O_4+8H^++2e \tag{2-24}$$

25℃时

$$E=0.980-0.236\times pH-0.0886\lg a_{Fe^{2+}} \tag{2-25}$$

当 $a_{Fe^{2+}}$ 依次为 $10^0 mol \cdot L^{-1}$、$10^{-2} mol \cdot L^{-1}$、$10^{-4} mol \cdot L^{-1}$ 和 $10^{-6} mol \cdot L^{-1}$ 时，可得一组标有 0、−2、−4 和−6 的斜线，该组斜线分别与①组水平线相交。

⑧ 线表示 Fe 转变为 $HFeO_2^-$ 的反应

$$Fe+2H_2O \rightarrow HFeO_2^-+3H^++2e \tag{2-26}$$

当 25℃时，且 $a_{HFeO_2^-}=10^{-6} mol \cdot L^{-1}$ 时

$$E=0.223-0.0886\text{pH} \tag{2-27}$$

为标有−6的一条斜线。

⑨ 线表示 $HFeO_2^-$ 转变为 Fe_3O_4 的反应

$$3HFeO_2^- + H^+ \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O + 2e \tag{2-28}$$

当25℃时，且 $a_{HFeO_2^-}=10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时

$$E=-1.014+0.0295\text{pH} \tag{2-29}$$

为标有−6的一条斜线，斜率为+0.0295，此线与⑧线的交点为 $E=-0.705$V，pH=10.48。

ⓐ线表示析氢反应

$$H_2(g) \rightarrow 2H^+ + 2e \tag{2-30}$$

当25℃时，$P_{H_2}=0.1$MPa 时

$$E=-0.0591\text{pH} \tag{2-31}$$

为一条斜线，用虚线表示。在ⓐ线以下将发生 H_2 析出反应。

ⓑ线表示 H_2O 转变为 O_2 的电化学反应

$$2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 2e \tag{2-32}$$

当25℃时，$P_{O_2}=0.1$MPa 时

$$E=1.229-0.0591\text{pH} \tag{2-33}$$

为一条斜线，用虚线表示。在ⓑ线的上方为 O_2 的稳定区，ⓐ为 H_2 的稳定区，在ⓐ和ⓑ线之间为 H_2O 的稳定区。

2. 电位-pH图在腐蚀与防护研究中的应用

电位-pH图集中了材料腐蚀体系的热力学数据，在一定条件下可方便地提供金属腐蚀的可能性，因而它问世以后，很快得到腐蚀学界的认可并被广泛应用。著名腐蚀学家、剑桥大学的U. R. Evans教授将电位-pH图对腐蚀科学的贡献比作微积分之对数学发展的贡献。电位-pH图在腐蚀科学中的应用是多方面的，在此只简单介绍在金属的全面腐蚀中关于腐蚀可能性问题的应用。

在处理腐蚀问题时，通常以溶液中平衡金属离子浓度为 $10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 作为金属是否腐蚀的界限。以此为临界条件(溶液中金属离子浓度小于此值时认为不发生腐蚀)，可将 $Fe-H_2O$ 体系电位-pH图简化，在图上划分出腐蚀区、免蚀区和钝化区，这种图也被称为理论腐蚀图(图2.4)。从该图可以方便地判断在一定的电位和pH值条件下，$Fe-H_2O$ 体系发生腐蚀反应的可能性和产生的腐蚀产物的种类。

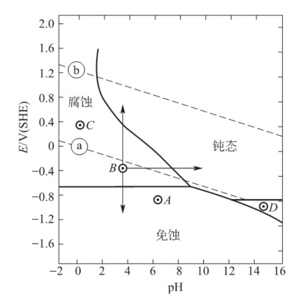


图2.4 $Fe-H_2O$ 体系的腐蚀状态

1) 腐蚀区

在该区域内，固态金属是不稳定的，随时都可能被腐蚀；而可溶的离子(Fe^{2+}、Fe^{3+}、FeO_4^{2-})和络合离子($HFeO_2^-$)是稳定的。

2) 免蚀区

在该区域内，金属在热力学上处于稳定态，

pH 值改变不会导致金属腐蚀。

3）钝化区

所谓钝化是指金属经过腐蚀在其表面形成保护膜(稳定的固态氧化物、氢氧化物或盐膜)，使金属的腐蚀停止或腐蚀速率变得很低。在此区域，金属的腐蚀与形成的固态膜的性质有关，保护性膜可阻止金属的进一步腐蚀。

电位- pH 图的主要用途如下：

(1) 预测反应的自发方向，从热力学上判断材料腐蚀的趋势。

(2) 估计腐蚀产物的成分。

(3) 预测减缓或防止腐蚀的环境因素，选择控制材料腐蚀的途径。

结合图 2.4 中 A、B、C、D 四点对应的电位和 pH 条件，可以判断各点对应的状态和腐蚀情况，读者可以自行分析。

依据腐蚀图，设法使一定 pH 值下的电位位于腐蚀区外或缩小腐蚀区，则可以防止或减少腐蚀。对于金属铁，可以采取的措施如下：

(1) 调整溶液的 pH 值：由图 2.4 可知，溶液的 pH 值在 9～13 之间时，可使铁免受腐蚀。电位高时，进入钝化区；电位低时，进入免蚀区。当碱性较大时(pH≥9)，则必须使溶液具有足够的氧化性，以免进入图右下方中的小三角区域而发生腐蚀。

(2) 阴极保护：由图 2.4 可知，当 pH 值在 0～9 之间时，只要电位足够低(通常在－0.6V 以下)，落入铁的稳定区，则铁不被腐蚀，这就是通常所说的阴极保护。

(3) 改变铁的电位，使之钝化：由图 2.4 可知，使铁的电位升高，从而进入钝化区，则铁的表面可形成一层致密的保护膜，使其腐蚀停止。

(4) 加入添加剂使其处于钝化状态：加入一定的添加剂(如铬酸盐缓蚀剂)后，可提高表面膜的保护性，明显扩大钝化区。

3. 电位- pH 图的局限性

电位- pH 图的建立是有条件的，其应用时的局限性表现在以下几个方面：

(1) 电位- pH 图是根据热力学数据作出的，它反映金属腐蚀可能性的热力学条件，而不反映金属腐蚀速率大小的动力学条件。

(2) 在绘制理论电位- pH 图时，考虑溶液中的离子以及腐蚀产物均是以研究的金属为对象，只考虑金属与溶液中的离子之间、溶液中的离子和含有这些离子的腐蚀产物之间的平衡，而不考虑其他离子对平衡的影响。实际情况下的腐蚀过程是非平衡过程，其他离子对腐蚀过程的影响往往不容忽视。

(3) 理论电位- pH 图中所示的 pH 值是处于平衡态的数值，即腐蚀表面的均匀 pH 值。而在实际腐蚀体系中，金属表面的 pH 值是不完全均匀的，通常腐蚀体系的阳极和阴极反应的 pH 值是不同的。

(4) 理论电位- pH 图中所表示的钝化区是指金属氧化物，或氢氧化物，或其他难溶的金属化合物以稳定相存在为依据的，而未对其保护性加以讨论。有时即使金属的难溶化合物是“稳定的”，也未必就一定能形成完整的保护膜。

上述这些局限性说明，在应用理论电位- pH 图预测系统的腐蚀倾向性时，应注意其适用性。补充了钝化实验或经验数据所得的经验电位- pH 图，在腐蚀防护中具有重要的实际意义。电位- pH 图的局限性也反映了电化学热力学理论的局限性，回答不了腐蚀速

率和机理问题，因此研究电化学腐蚀动力学也是十分必要的。

2.3 电化学腐蚀动力学

由于热力学研究方法中没有考虑时间因素及反应过程进行的细节或步骤，因此腐蚀倾向并不能作为衡量腐蚀速率的尺度。一些像铝、镁等腐蚀倾向很大的金属在一定的电解质溶液中，腐蚀速率却要比腐蚀倾向小的另一些金属低得多。因此，在实践中必须研究金属电化学腐蚀速率、机理及其影响因素(电化学腐蚀动力学)，掌握腐蚀动力学规律。

在电化学腐蚀电极过程中决定腐蚀速率的主要因素是电极极化。

2.3.1 极化

当测量原电池两个电极连通后的电流时，发现电流密度先随时间增大而逐渐上升，达到最大值 I_1 后急剧下降到 I_2(图 2.5)。

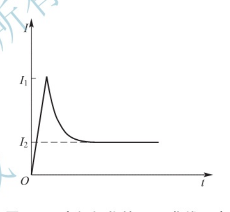


图 2.5 电极极化的 $I-t$ 曲线示意

分析 I 减小的原因有两种可能，一是电阻增大，二是电位差减小了。实际上，原电池回路中的电阻在通路后的短时间内并未发生变化。因此，电流密度急剧下降只能归结为两电极间的电位差发生了变化。这种由于电极上有净电流通过，电极电位显著偏离了未通电时的开路电位(平衡电位或非平衡的稳态电位)的现象通常称为极化(polarization)。

某一极化电流下发生的电极电位 E 偏离于原电极平衡电位 E_e 变化值的绝对值，称作该电极反应的过电位。通常用希腊字母 η 表示。

电流通过阳极时，阳极电位朝正的方向变化的现象称为阳极极化(anodic polarization)；电流通过阴极时，阴极电位朝负的方向变化的现象称为阴极极化(cathodic polarization)。不管发生阳极极化还是阴极极化，电极反应的过电位都是正值。

应当注意到极化与过电位是两个不同的概念。只有当电极上仅有一个电极反应并且外电流为零时的电极电位，即该电极反应的平衡电位时，极化的绝对值才等于这个电极反应的过电位值。当一个电极的电位为非平衡电位时，该电极极化的绝对值与过电位的值并不相同，因为对于非平衡稳定电极系统表面上至少有两个反应同时进行，虽然总的看来没有外电流进出，但实际上表面进行的反应之间互相极化，是极化了的电极。

无论是阳极极化还是阴极极化，电极极化均使得腐蚀电池两极间的电位差减小，导致通过腐蚀电池的电流减弱，降低腐蚀速率。腐蚀电池的起始电位差，即阳极和阴极的平衡电位差，只是金属发生腐蚀的原始驱动力。而决定金属腐蚀过程中腐蚀速率的主要因素是极化作用。如果没有极化作用，金属的腐蚀速率会增大几十倍或几百倍，有时甚至可达到上千倍。故研究金属极化产生的原因和影响因素，对探讨金属腐蚀与防护具有重要作用。

通常把能增加电极极化的各种因素称为极化因素，把能降低电极极化的各种因素称为去极化因素。

2.3.2 产生极化作用的原因

极化作用产生的本质在于电极反应过程受阻滞，阳极极化和阴极极化的原因分别讨论如下。

1. 阳极极化的原因

产生阳极极化的原因有以下几点。

1）活化极化

阳极过程是金属离子从基体转移到溶液中并形成水化离子的过程。只有阳极附近所形成的金属离子不断地迁移到电解质溶液中，该过程才能顺利进行。如果金属离子进入到溶液里的速度小于电子从阳极迁移到阴极的速度，则阳极上就会有过多的带正电荷金属离子的积累，阳极电位向正方向移动，产生阳极极化。这种由于阳极过程进行得缓慢引起的极化(电极反应受电化学反应速率控制)称为活化极化或电化学极化。

2）浓差极化

阳极溶解产生的金属离子首先进入阳极表面附近的溶液中，如果进入到溶液中的金属离子向远离阳极表面的溶液扩散缓慢，会使阳极附近的金属离子浓度增加，产生浓度梯度，阻碍金属继续溶解，使阳极电位向正方向移动，产生阳极极化。这种由于金属离子的浓度差引起的阳极极化称为浓差极化。

3）电阻极化(钝化)

在阳极过程中，由于某种机制在金属表面上形成钝化膜，阳极过程受到阻碍，使得金属的溶解速度显著降低，此时阳极电位剧烈地向正的方向移动，由此引起的极化称为电阻极化。通常这种原因造成的电位变化很大，能显著降低腐蚀速率，甚至抑制腐蚀过程发生。

可见，阳极极化越大，说明阳极过程受到阻滞越严重，阳极极化对抑制、降低腐蚀速率是有利的，反之消除阳极极化就会促进阳极过程进行，加速腐蚀。这种消除阳极极化的过程，称为阳极去极化。

2. 阴极极化的原因

产生阴极极化的原因有以下几点。

1）阴极电化学极化(阴极活化极化)

在腐蚀电池系统中，阴极过程是得到电子的过程。由于阴极反应需达到一定的活化能才能进行，当阴极还原反应速度低，不能及时消耗从阳极传送来的电子时，就会导致阴极表面剩余电子积累，电子密度升高，结果使阴极电位越来越负，即产生阴极极化。

2）阴极浓差极化

在阴极表面进行还原反应时，需要反应物质从电解质溶液中传输到阴极附近。如果这些物质的扩散速度低，则传输到阴极附近的速度小于反应速度的需要，造成反应物补充不上去，引起极化。例如，对于最常见的中性水溶液中的腐蚀过程，主要的阴极反应为

$$O_2+2H_2O+4e\rightarrow 4OH^- \tag{2-34}$$

氧在溶液中的传递可以通过对流和扩散来实现。但是紧靠电极表面有一薄层不流动的溶液，氧只有通过扩散机制才可通过，但速率十分有限。当氧的供给速率小于电极反应对其的需要时，阴极电位可以通过浓差极化降低很多。

另外，阴极反应产物通过扩散从阴极表面离开的过程过于迟缓也会引起阴极浓差极化，使电位变负。

阳极的浓差极化和阴极的浓差极化有一个共同特点，即电极表面上的电化学反应速度足够大，而反应物或生成物的扩散迁移速度低。在这种极化条件下，控制电极表面电化学反应进程的因素就是物质(离子或原子)的扩散(离开或到达电极)速度。多数工程上的腐蚀问题属于阴极扩散控制。凡是能降低扩散速度(尤其是氧和氢等在电解质溶液中)的因素，都能加强电极极化作用，减缓腐蚀；相反，凡是能够提高扩散速度的因素，均能减弱电极极化作用，加速腐蚀。浓差极化尤其是阴极浓差极化对研究金属腐蚀电极过程，控制金属腐蚀有重要意义。

阴极极化表示阴极过程受到阻滞，来自阳极的电子不能及时被吸收，从而阻滞金属腐蚀进行。消除阴极极化的过程叫做阴极去极化。由于阴极去极化作用，阳极过程可以顺利进行，可以维持或加速腐蚀过程。

2.3.3 极化曲线

电极电位的变化与电流密度密切相关，表示极化电位与极化电流密度之间关系的曲线，称为极化曲线(图 2.6)。根据极化曲线的形状能够清晰地判断材料的极化特性。

极化曲线图上电极电位随电流密度的变化率(极化曲线的斜率)为极化率(P)，即

$$P=\frac{dE}{dI} \qquad (2-35)$$

式中，dE 为电位的微小变化(微分)；dI 为电流密度的微小变化(微分)。

图 2.6 中电流密度为 I 时的极化率就是极化曲线在 A 点的斜率，即 $\tan\alpha$

$$P=\frac{dE}{dI}=\tan\alpha \qquad (2-36)$$

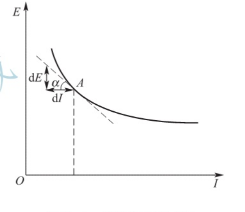


图 2.6 极化曲线示意

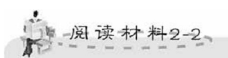
对阴、阳极极化率分别用 P_c、P_a 表示。

由微分式可知极化率低的曲线趋于平坦，表示电极电位随极化电流密度的变化较小，即材料的极化性能较弱，电极过程易于进行；反之，极化率越高，极化曲线越陡峭，表明材料的极化性能越强，电极过程进行的阻力就越大。

一般来说，同种金属在不同电解质溶液中的极化性能是不同的；不同金属在同种电解质溶液中的极化性能也可能是不同的。

极化曲线分为表观(实测)极化曲线和理想极化曲线。理想极化曲线是以单电极反应的平衡电位作为起始电位的极化曲线。对于绝大多数金属电极体系，由于金属自溶解效应，即使在最简单情况下，也是双电极反应。局部阳极和局部阴极无法分开，所以无法直接测出。由实验测得的腐蚀电位与外加电流之间的关系曲线称为表观极化曲线或实测极化曲线。显然表观极化曲线的起始电位只能是腐蚀电位而不是平衡电极电位。

在金属腐蚀与防护研究中，测定金属电极表观极化曲线是常用的一种研究方法。在研究金属腐蚀的反应过程中，常用外加电流方法来测定金属的阳极、阴极极化曲线。极化曲线的测定方法有暂态法和稳态法。



阅读材料2-2

极化曲线的测定方法

极化曲线的测定方法分为暂态法和稳态法。暂态法极化曲线的形状与时间有关，测试频率不同，极化曲线的形状不同。暂态法能反映电极过程的全貌，便于实现自动测量，具有一系列的优点。但稳态法仍是最基本的研究方法。稳态法是指测量时与每一个给定电位对应的响应信号(电流)完全达到稳定不变的状态。

稳态法按其控制方式分为恒电位法和恒电流法两种。恒电位法是以电位为自变量，测定电流与电位的函数关系，恒电位法适用范围较宽，不仅适合电流和电位的单值函数关系，也适用多值函数关系；恒电流法是以电流为自变量，测定电位与电流的函数关系，恒电流法使用仪器较为简单，也易于控制，主要用于一些不受扩散控制的电极过程，或电极表面状态不发生很大变化的电化学反应。但当电流和电位间呈多值函数关系时，则测不出活化向钝化转变的过程。

极化曲线测试可采用恒电位仪测量系统，也可选用电化学工作站。电化学工作站(电化学测试系统)是集电化学分析方法和电化学测试方法于一体的电化学通用仪器，除能完成恒电流(位)极化、动电位(流)扫描外，还能完成循环伏安、阶梯伏安、脉冲伏安、溶出伏安等电化学分析方法；还具有任意恒电流(位)方波，多恒电流(位)阶跃、电化学噪声(电偶电流)、电化学阻抗(EIS)等电化学测试功能。图 2.7 为 CS310 型电化学工作站实物图，图 2.8 为利用该工作站测定的 ZA35－3.5Mn 合金在 20℃的 NaCl 溶液中的极化曲线，通过软件分析可以直接得到腐蚀电位、腐蚀电流、曲线的塔菲尔斜率等参数。



图 2.7　CS310 型电化学工作站实物

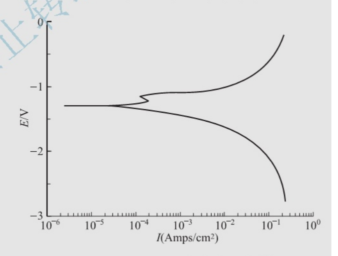


图 2.8　ZA35－3.5Mn 合金在 20℃的 NaCl 溶液中的极化曲线

资料来源：吴荫顺．金属腐蚀研究方法．北京：冶金工业出版社，1993.

2.3.4　腐蚀极化图及其应用

1. 埃文斯(Evans)腐蚀极化图

在研究金腐腐蚀过程时，常用图解法来分析腐蚀过程和腐蚀速率的相对大小，尤其是讨论某些因素对腐蚀速率的影响时，图解法显得尤为方便。

如暂不考虑电位随电流的变化细节，可将两个电极反应所对应的阴极、阳极极化曲线简化成直线画在一张图上，这种简化了的图称为埃文斯极化图(图 2.9)。图中阴、阳极的起始电位为阴极反应和阳极反应的平衡电位，分别以 E_c^0 和 E_a^0 表示。简化的极化曲线相交于 A 点，对应的电位称为混合电位。由于此阴阳极反应构成了腐蚀过程，所以其混合电位就是自腐蚀电位，此时对应的电流为腐蚀电流。

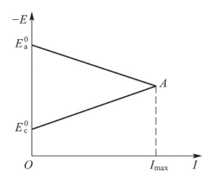


图 2.9　埃文斯极化图示意

2. 腐蚀极化图的应用

腐蚀极化图在研究腐蚀问题及解释腐蚀现象时非常方便，它常用于如下一些方面。

1）用来判断腐蚀的控制因素

在腐蚀过程中，若某一步骤与其他步骤相比阻力最大，则它对于腐蚀进行的速度就起着主要的作用，这一步骤称为该腐蚀的控制步骤。这一点可从式(2-37)中看出

$$I=\frac{E_{阴极}-E_{阳极}}{P_{阴极}+P_{阳极}+R} \tag{2-37}$$

式中，$E_{阴极}$ 和 $E_{阳极}$ 分别表示极化时的阴极电位和阳极电位；$P_{阴极}$ 和 $P_{阳极}$ 分别表示此时的阴极和阳极的极化率；I 表示系统中最大的腐蚀电流密度；R 表示腐蚀电池中的电阻。

利用极化图，可以大致定性地说明腐蚀电流密度是受哪一种因素所控制的，图 2.10 所示为腐蚀极化控制因素的基本曲线，分别表示极化受阴极控制、阳极控制、混合控制和电阻控制的基本曲线。

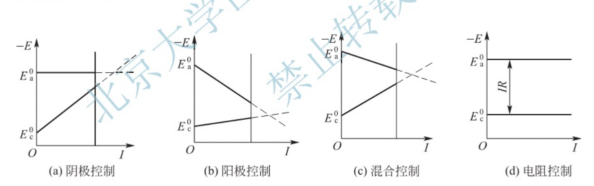


图 2.10　极化的类型

2）说明金属的电极电位与腐蚀电流密度的关系

初始电极电位与最大腐蚀电流密度的关系如图 2.11 所示。由此图可以看出：在其他条件完全相同的情况下，初始电位差越大，最大腐蚀电流密度越大，图中 I''_{max} 为最大腐蚀电流密度。

金属平衡电位与腐蚀电流密度的关系如图 2.12 所示，若金属的阳极极化较小，当阴极反应及其极化曲线相同时，则腐蚀电流密度与其平衡电位有直接的关系，金属的电位越负，其腐蚀电流密度越大。

3）说明极化率与腐蚀电流密度的关系

从对公式(2-37)的讨论中可以看出极化率与腐蚀电流密度的关系。在腐蚀电池中，如果电阻很小，则极化率对腐蚀电流密度影响很大，在其他条件相同的情况下，极化率越小，腐蚀电流密度越大，如图 2.13 中的 1 和 2，它们分别代表极化率较大和较小的两条阴

极极化曲线。

氢的过电位与腐蚀电流密度的关系如图 2.14 所示。从图中可以看出，在氢去极化的腐蚀中，阴极反应是 H^+ 离子放电而逸出氢气。但这个阴极反应在不同的金属表面是不同的。虽然 Zn 较 Fe 的电位更负，但由于它们的氢过电位不同，所以 Zn 在还原性酸中的腐蚀速率反而较 Fe 小；如果在溶液中加入少量的铂盐，由于氢在所析出的铂黑上的过电位更低，就将大大增加 Fe 或 Zn 的腐蚀速率。

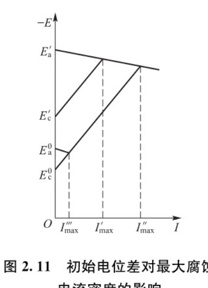


图 2.11　初始电位差对最大腐蚀电流密度的影响

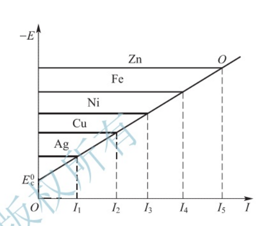


图 2.12　金属平衡电位与腐蚀电流密度的关系

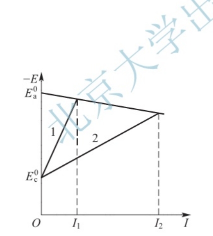


图 2.13　腐蚀电流密度与极化性能关系

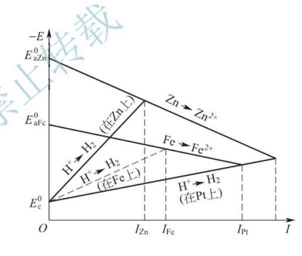


图 2.14　析氢过电位与腐蚀速率的关系

以上只是对腐蚀极化图的构成及应用进行简单分析，当需要深入研究材料的腐蚀动力学时，需要定量地描述腐蚀极化图中的每一个电极过程。

2.4　氢去极化腐蚀和氧去极化腐蚀

去极化是极化的相反过程，能消除或减少原电池阳极或阴极极化所造成的阻滞作用。能起到这种作用的物质叫做去极剂，又称活化剂。

对腐蚀电池阳极起去极化作用叫做阳极去极化，对阴极起去极化作用叫做阴极去极化。

阳极去极化包括去阳极活化极化（如钝化膜被破坏）和去阳极浓差极化（如阳极产物金

属离子加速离开金属溶液界面，一些物质与金属离子形成络合物，降低金属离子浓度，加速金属的进一步溶解）。

阴极去极化也包括去阴极活化极化和去阴极浓差极化。凡是在电极上能吸收电子的还原反应都能起到去极化作用，阴极去极化反应一般有离子的还原、中性分子的还原和不溶性膜或沉积物的还原反应。其中最重要的是氢离子和氧原子、分子的还原，通常称为氢去极化和氧去极化。去阴极浓差极化使极化剂容易到达阴极表面及阴极产物容易离开阴极，如搅拌、加络合剂可使阴极过程加速。

阴极去极化作用对材料腐蚀影响很大，是材料腐蚀的重要因素。金属在腐蚀过程中，绝大多数的阴极去极化剂是氢离子和氧原子、分子。碳钢、铸铁、锌、铝等金属及其合金在稀酸溶液中的腐蚀，阴极过程主要是氢离子还原反应，此种情况下引起的腐蚀称为析氢腐蚀(氢去极化腐蚀)。铁、锌、铜等金属及其合金在自然环境(大气、土壤、水)及中性盐溶液中的腐蚀，其阴极过程主要为氧分子还原反应，由此引起的腐蚀称为吸氧腐蚀(氧去极化腐蚀)。

2.4.1 氢去极化腐蚀

溶液中的氢离子作为去极化剂，在阴极上放电，促使金属阳极溶解过程持续进行而引起的金属腐蚀，称为氢去极化腐蚀，也叫析氢腐蚀。

1. 氢去极化腐蚀的基本原理与步骤

金属发生析氢腐蚀时，阴极上将进行如式(2-38)所示的反应

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \tag{2-38}$$

由式(2-38)可知，其最终产物是氢分子。当电极电位比氢的平衡电位略负时，式(2-38)的平衡就由左向右移动，发生 H^+ 放电，逸出 H_2；若电极电位比氢的平衡电位正时，平衡将向左移动，H_2 转变为 H^+ 离子。

一旦金属与氢电极间存在一定的电位差时，腐蚀电池就开始工作，电子不断地从阳极输送到阴极，平衡被破坏，反应将向右移动，氢气不断地从阴极表面逸出。由此可见，只有当阳极的金属电位较氢电极的平衡电位低时，才可能发生氢去极化腐蚀。如在 pH=7 的中性溶液中，氢电极的平衡电位可根据式(2-31)计算

$$E_{氢} = -0.0591\text{pH} = -0.0591 \times 7 = -0.414(\text{V})$$

在该条件下，如果金属的阳极电位较 -0.414V 更负，就可能产生氢去极化腐蚀。

氢去极化腐蚀属于阴极控制的腐蚀体系，在酸性溶液中，一般认为氢去极化过程是按下列几个连续步骤进行的：

(1) 水化氢离子迁移、对流、扩散并在电极表面脱水

$$H^+ nH_2O \rightarrow H^+ + nH_2O \tag{2-39}$$

(2) 氢离子放电产生原子态氢

$$H^+ + e \rightarrow H \tag{2-40}$$

(3) 氢原子成对结合为氢分子

$$H + H \rightarrow H_2 \tag{2-41}$$

(4) 电极表面的氢分子通过扩散，聚集成氢气从表面逸出。

如果上述4个步骤中，某一步骤进行较迟缓，则会减慢整个析氢过程。于是由阳极输

送的电子就会在阴极聚集，阴极电位将向负的方向移动，如图 2.15 所示。

2. 析氢过电位

阴极电位变负的程度与电流密度有关，通常，在某一电流密度下，阴极电位变负到一定的数值时，才能见到阴极表面有氢气逸出。由此可见，该电位是当腐蚀电池有电流通过时，H_2 在阴极逸出的实际电位值，该值总是要比同一条件下氢的平衡电位值略低。该电位通常称为氢的析出电位。在一定电位密度下，氢的析出电位与平衡电位之差，就叫析氢过电位，用 η_H 表示

$$\eta_H = E_{H'} - E_H^0 \tag{2-42}$$

式中，$E_{H'}$ 为析氢电位；E_H^0 为氢平衡电位。

塔菲尔通过大量实验，发现析氢过电位 η_H 与阴极电流密度 I_C 之间存在下列关系

$$\eta_H = a + b\lg I_C \tag{2-43}$$

式中，a 和 b 为常数。当电流密度较大时，η_H 与 $\lg I_C$ 成直线关系，如图 2.16 所示。

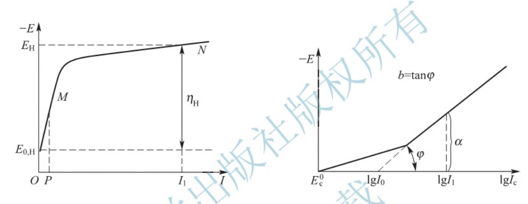


图 2.15　氢去极化的阴极极化曲线　　　图 2.16　析氢过电位与电流密度的关系

常数 a 与电极材料的性质、表面状况、溶液温度和组成有关，数值上等于单位电流密度下的析氢过电位。a 值越大，在给定电流密度下的析氢过电位越大。常数 b 与电极材料无关，各种金属阴极上析氢反应的 b 值大致均在 0.11～0.12V 之间(表 2-4)。

表 2-4　不同金属上析氢反应的塔菲尔常数 a 和 b 值(25℃)

金属	酸性溶液		碱性溶液	
	a/V	b/V	a/V	b/V
Pt	0.10	0.03	0.31	0.10
Pd	0.24	0.03	0.53	0.13
Au	0.40	0.12	—	—
W	0.43	0.10	—	—
Co	0.62	0.14	0.60	0.14
Ni	0.63	0.11	0.65	0.10
Mo	0.66	0.08	0.67	0.14
Fe	0.70	0.12	0.76	0.11
Mn	0.80	0.10	0.90	0.12
Nb	0.80	0.10	—	—
Ti	0.82	0.14	0.83	0.14
Bi	0.84	0.12	—	—
Cu	0.87	0.12	0.96	0.12
Ag	0.95	0.10	0.73	0.12
Ge	0.97	0.12	—	—
Al	1.00	0.10	0.64	0.14
Sb	1.00	0.11	—	—

（续）

金属	酸性溶液		碱性溶液	
	a/V	*b*/V	*a*/V	*b*/V
Be	1.08	0.12	—	—
Sn	1.20	0.13	1.28	0.23
Zn	1.24	0.12	1.20	0.12
Cd	1.40	0.12	1.05	0.16
Hg	1.41	0.114	1.54	0.11
Ti	1.55	0.14	—	—
Pb	1.56	0.11	1.36	0.25

根据表2-4中*a*值的大小，可将金属大致分成3类，可以看出金属材料对析氢过电位的影响。

（1）高析氢过电位的金属，如Sn、Zn、Cd、Hg、Ti 、Pb等，*a*值在1.0～1.6V之间。

（2）中析氢过电位的金属，如Co、Ni、Fe、Mn 、Cu、Ag等，*a*值在0.5～1.0V之间。

（3）低析氢过电位的金属，如Pt、Pd、Au、W，*a*值在0.1～0.5V之间。

析氢过电位的大小取决于析氢腐蚀的氢电极材料的性质和表面状态。部分金属上的析氢过电位见表2-5。由表可见，不同电极材料上的析氢过电位相差很大。金属上发生析氢过电位现象，对金属腐蚀有重要意义。在阴极上的析氢过电位越大，氢去极化过程越困难，而且腐蚀速率越低。因此，可以用提高析氢过电位的手段，降低氢去极化过程，控制材料腐蚀速率。

表2-5 某些金属电极材料的析氢过电位($i^0=1mA\cdot cm^{-2}$)

电极材料	电解质溶液	过电位/V	电极材料	电解质溶液	过电位/V
Pb	0.5mol/L H_2SO_4	1.18	C	1mol/L H_2SO_4	0.60
Hg	1mol/L HCl	1.04	Cd	1mol/L H_2SO_4	0.51
Te	1mol/L HCl	1.05	Al	0.5mol/L H_2SO_4	0.58
Be	1mol/L HCl	0.63	Ag	0.5mol/L H_2SO_4	0.35
In	1mol/L HCl	0.80	Cu	1mol/L H_2SO_4	0.48
Nb	1mol/L HCl	0.65	Ta	0.5mol/L H_2SO_4	0.46
Mo	1mol/L HCl	0.30	W	0.5mol/L H_2SO_4	0.26
Bi	1mol/L H_2SO_4	0.78	Pt	0.5mol/L H_2SO_4	0.15
Au	1mol/L H_2SO_4	0.24	Ni	0.5mol/L H_2SO_4	0.30
Pb	1mol/L H_2SO_4	0.14	Fe	0.5mol/L H_2SO_4	0.37
Zn	1mol/L H_2SO_4	0.72	Sn	0.5mol/L H_2SO_4	0.57

3. 氢去极化腐蚀的主要特点

氢去极化腐蚀主要有如下特点：

（1）阴极材料的性质对腐蚀速率的影响很大。除能形成钝化膜的金属和合金外，一般情况下的氢去极化腐蚀都是阴极起控制作用的腐蚀过程。因此腐蚀电池中阴极材料上析氢

过电位的大小对整个腐蚀过程的速度起着决定的作用。

(2) 溶液的流动状态对腐蚀速率的影响较小。这是因为阴极过程的主要阻力是电化学极化，对氢离子在电场作用下向阴极输送影响不大，因而溶液流动与否对氢去极化腐蚀速率一般无明显的影响。

(3) 阴极面积增加，腐蚀速率加快。随着阴极面积加大，同时到达阴极表面的氢离子数总量增加，因此必然加速阴极过程而使腐蚀速率加快。

(4) 氢离子浓度增高(pH 值下降)、温度升高均会促使氢去极化腐蚀加剧。氢离子浓度升高将使氢的平衡电位向正的方向变化，初始电位差加大；温度升高则使去极化反应加快，这些因素都将加剧氢去极化腐蚀的进程。

4. 控制氢去极化腐蚀的途径

氢去极化腐蚀主要为阴极控制或阴、阳极混合控制，腐蚀速率主要取决于析氢过电位的大小。因此，为了控制氢去极化腐蚀，应设法减小阴极面积和提高析氢过电位。对于阳极钝化控制的氢去极化腐蚀，应加强其钝化，防止活化。减小和防止氢去极化腐蚀的主要途径有以下几方面：

(1) 减小或消除金属中的有害杂质，特别是析氢过电位小的阴极性杂质。溶液中如果存在贵金属离子，在金属上析出后相当于提供了有效的阴极，其析氢过电位很小，使腐蚀加速，故应设法除去。

(2) 加入析氢过电位大的合金成分，如 Hg、Zn、Pb 等。

(3) 加入缓蚀剂，减小阴极面积，增大析氢过电位。

(4) 降低活性阴离子成分，如 Cl^-、S^{2-} 等。

2.4.2 氧去极化腐蚀

在中性和碱性溶液中，一般金属腐蚀过程的阴极反应不是析氢反应，而是溶解在溶液中氧的还原反应，此时作为腐蚀的去极化剂是氧分子。氧在腐蚀电池的阴极上进行离子化反应，因而这类腐蚀统称为氧去极化腐蚀，也称为氧腐蚀或耗氧腐蚀等。如果把氧去极化腐蚀与氢去极化腐蚀进行的条件相比较，可以看出：前者比后者出现的可能性大得多。这是因为氧的平衡电位较氢的平衡电位更正，因此金属在有氧存在的溶液中首先发生氧去极化腐蚀。

1. 氧去极化腐蚀的必然条件

在阴极上发生的氧去极化反应，实际上可以把这个阴极看成一个氧电极，因而发生氧去极化腐蚀的必要条件是：溶液中必须有氧存在，且腐蚀电池中金属阳极的电位必须低于该溶液中氧的还原反应电位，即 $E_M < E_{O_2}$。

在中性溶液或碱性溶液中，氧的还原反应为

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \tag{2-44}$$

有关氧的平衡电极电位可根据 Nernst 方程进行计算。例如，设某中性溶液的 pH＝7，温度为 25℃，溶解于溶液中的氧分压 $P_{O_2}=0.021$MPa，$E^0=0.401$V(SHE)。在此条件下氧的平衡电位为 0.805V(SHE)。

在酸性溶液中，氧的还原反应为

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O \tag{2-45}$$

其平衡电位为

$$E_{O_2}=E^0+2.303RT/4F\lg(P_{O_2}[H^+]^4) \tag{2-46}$$

$E^0=1.229V(SHE)$，$P_{O_2}=0.021MPa$，则

$$E_{O_2}=1.229-0.0591pH \tag{2-47}$$

而在相同条件下，氢的平衡电位仅为$-0.414V$，可见氧去极化腐蚀比氢去极化腐蚀更易发生。实际上，工业用金属在中性、碱性或较稀的酸性溶液和土壤、大气及水中几乎都会发生氧去极化腐蚀。

2. 氧去极化腐蚀的特征

(1) 无论是在酸性、中性还是碱性电解质溶液中，只要有氧存在，都有可能首先发生氧去极化腐蚀，因为氧去极化腐蚀比氢去极化腐蚀更易发生。

(2) 氧在稳态扩散时，其氧去极化腐蚀速率受到氧浓差极化的控制。氧的离子化过电位将是影响氧去极化腐蚀的重要因素。

(3) 氧具有双重作用，对于易钝化金属可能起到腐蚀剂的作用，也可能起到阻滞剂作用。

3. 氧去极化腐蚀过程的基本步骤

溶解氧对金属的腐蚀属于电化学腐蚀的范畴。与氢去极化腐蚀相比，氧去极化腐蚀的存在更为普遍，所以研究其机理更为重要。但是由于氧去极化腐蚀的反应过程中可能有不稳定的中间产物出现，因此对它远不如对氢去极化腐蚀认识得那么清楚。根据目前的研究成果，大致可将氧去极化腐蚀的机理(或过程)分为如下步骤：

(1) 氧穿过空气/溶液界面进入溶液。

(2) 氧向电极表面扩散，即氧向阴极输送。氧是中性分子，其输送主要靠对流和以浓度梯度为动力的扩散运动。靠对流、扩散通过溶液的主液层，然后穿过滞流层到达阴极。金属表面的滞流层在液体静止时其厚度可达1mm，由于该层液体静止不动，主液层的对流搅拌对其影响不大，氧向阴极输送的主要阻力是通过滞流层。最终，氧在浓度梯度作用下扩散到阴极表面，形成吸附氧(此过程为控制性步骤)。

(3) 在阴极表面氧分子发生还原反应，或称为氧的离子化反应。氧的离子化反应过程的机理大致可分为两类。第一类反应的中间产物为过氧化氢(酸性溶液)或二氧化一氢离子(碱性溶液)，反应的控制步骤是指接收一个电子的还原步骤。在第二类反应过程的机理中，不生成过氧化氢或二氧化一氢离子，而以吸附氧或表面氧化物作为中间产物。一般来说，大多数金属电极上的氧还原过程是按第一类机理进行的；在某些活性炭和少数金属氧化物电极上的氧还原反应过程则可能是按第二类机理进行的，有关细节还有待进一步研究。

4. 氧去极化腐蚀还原过程的阴极极化曲线

由于氧去极化阴极过程的速度与氧向金属表面的输送过程和氧的离子化反应有关，所以氧还原过程的阴极极化曲线较复杂。图2.17所示是氧还原过程的总的极化曲线，由于控制因素不同，该曲线可分为3段。

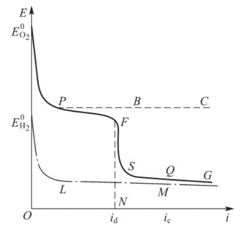


图2.17 氧去极化过程的总曲线

(1) 当阴极极化电流 i_c 不太大且供氧充分时，则得到氧离子化过电位(η_{O_2})与阴极极化电流密度(i_c)间的关系(图中 $E^0_{O_2}PBC$ 线)服从塔菲尔关系式

$$\eta_{O_2}=a'+b'\lg i_c \tag{2-48}$$

式中，a'是与阴极材料及其表面状态和温度有关的常数；b'是与电极材料无关的常数，25℃时约为 0.116V。

式(2-48)说明，氧去极化过程的速度主要取决于氧的离子化反应。某些元素的氧离子化的过电位见表 2-6。在其他条件相同时，η_{O_2} 越小，氧与电子结合反应越易于进行，腐蚀速率越大。

表 2-6　某些元素氧离子化的过电位(i_c=1mA·cm^{-2})

电极材料	过电位/V	电极材料	过电位/V
Pt	0.70	Cr	1.20
Au	0.85	Sn	1.21
Ag	0.97	Co	1.25
Cu	1.05	Fe_3O_4	1.26
Fe	1.07	Pb	1.44
Ni	1.09	Hg	1.62
石墨	1.17	Zn	1.75
不锈钢	1.18	Mg	<2.25

(2) 当阴极电流 i_c 增大，由于供氧受阻，引起明显的浓差极化，如图 2.17 所示的 PFN 线。

(3) 当阴极电位向负方向移动足够大时，除了氧离子化以外，还可能有某种新的电极过程发生。例如，当达到氢的平衡电位 $E^0_{H_2}$ 之后，氢的去极化过程(图 2.17 中 LM 线)开始与氧的去极化过程同时进行。两个反应的极化曲线互相叠加，总的阴极极化过程如图 2.17 所示的 $E^0_{O_2}PFSQG$ 曲线。

5. 氧去极化腐蚀的影响因素

一般情况下，由于供氧速度有限，氧去极化腐蚀过程受到氧扩散过程控制，金属的腐蚀速率等于氧极限扩散的电流密度值。

根据法拉第定律，1mol 氧分子在阴极还原需 nF(C)电量。这里，$n=4$，F 为法拉第常数。于是对应最大扩散速率可能达到的最大电流密度为

$$I_d=M_{最大}nF=DC_0n\frac{F}{\delta} \tag{2-49}$$

式中，I_d 称为极限(扩散)电流密度，它是浓差极化可能产生的最大电流密度；D 为溶解氧扩散系数；C_0 为溶液中溶解氧的浓度；δ 为扩散层厚度。

因此，凡是能影响 D、C_0、δ 的因素，均能影响氧去极化腐蚀。

1) 氧浓度的影响

在氧去极化腐蚀条件下，溶解氧的浓度越高，一般腐蚀速率越快，加速了腐蚀电池反应的速度。但当氧的浓度达到一定程度后，所产生的微电流达到了致钝电流而使金属由活性溶解状态转为钝化状态时，腐蚀速率将会显著降低，此时氧促进了保护膜的生长，对金属起到保护作用。

2）温度的影响

温度的影响是双重的：溶液温度的增加将使氧的扩散系数 D 和电极反应速度加快，因而在一定范围内，腐蚀速率将随温度的升高而加快；但温度的升高又可能使氧的溶解度下降，特别是接近沸点时，氧的溶解度急剧降低，这样又会使腐蚀速率减小。

3）溶液中盐浓度的影响

这里的盐是指那些不具有氧化性或缓蚀作用的盐。在盐溶液浓度增加时，溶液的电导率将增大，因而腐蚀速率将有所上升。但在盐的浓度进一步增大后，氧的溶解度将减小，因此可能使腐蚀速率降低。例如，在中性溶液中当 NaCl 质量分数达到3%时，溶液导电性的增强及氯离子的作用，使得铁的腐蚀速率达到最大值，如图2.18所示。随着 NaCl 质量分数增加，氧的溶解度显著降低，铁的腐蚀速率迅速降低。

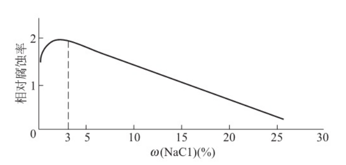


图 2.18　NaCl 浓度对铁在充气溶液中腐蚀速率的影响

4）溶液流速和搅拌的影响

在氧浓度一定的条件下，极限扩散电流密度与扩散层厚度成反比，溶液流速越大，扩散层厚度越小，氧的极限扩散电流密度就越大，腐蚀速率也就越大。搅拌作用的影响与溶液流速的影响相似。

对于有钝化倾向的金属或合金，如不锈钢，在尚未进入钝态时，增加溶液的流速或加强搅拌作用都会增强氧向金属表面的扩散，这就可能促使极限扩散电流密度达到或超过钝化所需电流密度，金属进入钝态而降低腐蚀速率。

6. 氧去极化腐蚀和氢去极化腐蚀的比较

根据对氧去极化腐蚀和氢去极化腐蚀的讨论，将二者进行简要的对比，见表2-7。

表 2-7　氧去极化腐蚀和氢去极化腐蚀的比较

比较项目	氢去极化腐蚀	氧去极化腐蚀
去极化剂性质	带电氢离子，迁移速度和扩散能力都很大	中性氧分子，只能靠扩散和对流传输
去极化剂浓度	浓度很大，酸性溶液中氢离子作为去极化剂，中性或碱性溶液中水分子作为去极化剂	浓度较小，随温度升高和盐浓度增加，溶解度将下降
阴极反应产物	氢气，以气泡形式析出，使金属表面附近的溶液很到附加搅拌	水分子或氢氧根离子，只能通过对流和扩散离开金属表面，没有附加搅拌作用
腐蚀的控制类型	主要是阴极的活化控制	主要是阴极的氧扩散控制(浓差极化)
合金元素或杂质的影响	显著	较小
腐蚀速率的大小	在不发生钝化现象时，因氢离子的浓度和扩散系数都较大，单纯的氢去极化腐蚀速率较大	在不发生钝化现象时，因氧的溶解度和扩散系数都很小，单纯的氧去极化腐蚀速率较小

2.5 金属及合金的钝化

金属及合金的钝化在材料腐蚀及控制工程中具有重要的地位，它不仅具有重大的理论意义，而且在指导耐蚀材料合金化方面具有重要的实际意义。

2.5.1 钝化现象

如果把一块铁片放在 HNO_3 中并观察铁片的溶解速度与 HNO_3 浓度的关系，发现在最初阶段铁片的溶解速度是随 HNO_3 浓度的增大而增大的，但当 HNO_3 的浓度增大到一定值后，铁片的溶解速度迅速降低，若继续增大 HNO_3 浓度，其溶解速度降低得很小(图 2.19)，此时金属变得相当稳定，不再溶解。

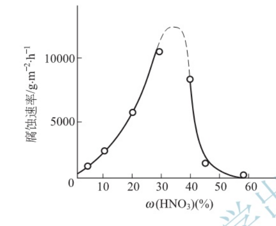


图 2.19 铁的溶解速度与 HNO_3 浓度的关系(25℃)

这种现象不仅发生在铁上，对于某些工业金属，当在大气中的自发腐蚀倾向较大(自由能下降值较大)，而溶液中的电位却很低时，由于处于腐蚀的初期阶段，金属表面上就生成了一层非常薄且附着牢固的膜，导致腐蚀进行得很慢，几乎停止。此时，若测其电位，则已变得和铂、金等贵重金属的电位差不多，这是因为金属表面已经生成了一层致密膜。除了 HNO_3 以外，一些强氧化剂，如氯酸钾、重铬酸钾、高锰酸钾等都能使铁或某些金属及合金的腐蚀速率降低。

铁或其他金属或合金在一定条件下，或经过一定的处理，失去了原来的化学活性，其腐蚀速率明显降低的现象叫做钝化现象。合金或金属在一定条件下所获得的耐蚀状态，称为钝态。有人把能够抑制金属阳极溶解过程的表面膜均称为钝化膜，但根据曹楚南院士的观点，钝化膜应该仅限于电子导体膜。按此观点，钝化膜应该定义如下：如果金属由于同介质作用的结果而在表面上形成能抑制金属溶解过程的电子导体膜，而膜层本身在介质中的溶解速度又很小，以致它能使得金属的阳极溶解速度保持在很小的数值，则称这层表面膜为钝化膜。按照这一定义，铝及铝合金表面在空气中形成的厚度为几纳米的氧化膜可以称为钝化膜，但由阳极氧化而生成的厚度达微米级的氧化膜不可称为钝化膜，而是称其为阳极氧化膜，属于化学转化膜的一种。钝化对控制腐蚀很重要，很多工业金属和合金，如不锈钢、铬、锆、钛、钽等，就是因为生成了钝化膜而具有良好的耐腐蚀性能。

钝化现象具有重要的实际意义。在防腐蚀技术中，可利用钝化现象提高金属或合金的耐蚀性，如向铁中加入 Cr、Ni、Al 等金属研制成不锈钢、耐热钢等。不锈钢在强氧化性腐蚀介质中极易钝化，人们利用这类合金来制造与强氧化性介质相接触的化工设备。另外在有些情况下又希望避免钝化现象的出现，因为它是有害的。例如，电镀时阳极钝化会降低其活性，进而降低电镀效率。

2.5.2 金属及合金钝化的电极过程

1. 典型金属或合金阳极钝化的实测极化曲线

典型金属或合金阳极钝化的实测极化曲线如图2.20所示。整个曲线可以分成4个区。

1）活化溶解区

从图2.20中可见，在高于某一临界电流密度 I_{corr} 时，金属阳极发生离子化的过程，极化曲线较平坦，表示阳极过程阻碍较少。电流随电位升高而增大，为活化溶解区（AB 段）。

2）活化-钝化过渡区

当电流密度增加到 I_{pp}，阳极电位达到 E_{pp} 时，金属出现最大腐蚀电流密度，电位再上升至 E_p，就出现钝化现象，此时电流密度降到一个非常小的值 I_p，为活化-钝化过渡区（BC 段）。I_{pp} 称为致钝（或临界）电流密度，电位 E_{pp} 称为致钝电位。

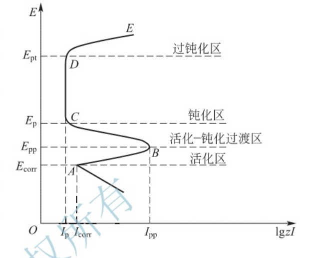


图2.20 典型金属或合金阳极钝化的实测极化曲线

3）稳定钝化区（钝化区）

金属由活化态转变为钝态，并随着电位的继续变化而维持电流密度 I_p 不变，金属基本不发生腐蚀，金属表面上形成了钝化膜，处于稳定的钝化态，称为钝化区（CD 段）。I_p 称为维钝电流密度。

4）过钝化区

过 D 点后，曲线倾斜，电流又开始增大，表示发生了新的阳极反应。一般是氢氧根离子在阳极放电而逸出氧气。点 D 所对应的电位称为过钝化电位 E_{pt}。DE 段称为过钝化区。已经钝化了的金属在强氧化性介质中或电位明显提高时，又发生腐蚀溶解的现象称为过钝化。

金属产生过钝化的原因是：在强氧化性的介质或电位很高的条件下，金属表面的不溶性钝化膜转变成易溶且无保护性的高价氧化物。由于氧化物中金属价态的变化及氧化物溶解性质的变化，导致钝化转向活化。

低价的氧化物比高价氧化物相对稳定，一般高价氧化物容易溶解。周期表中Ⅴ、Ⅵ、Ⅶ族金属，是可以发生变价的金属。因此这些金属易于过钝化溶解（如钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铁等）。含这些元素的合金也会出现过钝化现象。

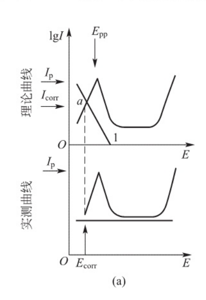
过钝化溶解现象从腐蚀角度讲是不利的因素，但从阳极选择性溶解的角度看，对合金中的相分离、金相蚀刻等又具有突出的实用意义。

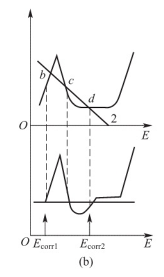
2. 金属或合金的自钝化

在没有任何外加极化的情况下，由于腐蚀介质的氧化剂（去极化剂）的还原引起的金属或合金的钝化，称为金属或合金的自钝化。

因为金属或合金的腐蚀是腐蚀系统中阴、阳极共轭反应的结果。对于特定的可钝化金属或合金的腐蚀系统，在一定的腐蚀介质中，金属或合金的腐蚀电位能否落在钝化区，不仅取决于阳极极化曲线上钝化区范围的大小，还取决于阴极极化曲线的形状和位

置。图 2.21 表示不同的阴极极化曲线对钝化态稳定性的影响。





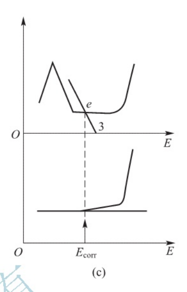


图 2.21　阴极极化对钝化的影响

（1）阴极极化曲线 1 与阳极极化曲线只有一个交点 a，位于活化区内。此时实测曲线与理论真实曲线有相似形状，出现了活化腐蚀。铁在稀硫酸中的腐蚀即属此类。

（2）阴极极化曲线 2 与阳极极化曲线有三个交点：d 点在钝化区，b 点在活化区，c 点为不稳定交点。电位只有在 c 点以下和 d 点以上，实测曲线才具有与真实理论曲线类似的走向。表明金属或合金可能处于活化态，也可能处于钝化态。例如，不锈钢处于脱除氧的酸中，其钝化膜被破坏而又得不到修补，则将导致不锈钢腐蚀。

（3）阴极极化曲线 3 与阳极极化曲线只有一个交点 e，位于钝化区内。此时，金属或合金处于稳定的钝态，会自发地钝化，所以叫自钝化。例如，不锈钢或钛在含氧的酸中，铁在浓 HNO_3 中均属于此种情况。实测曲线仅能测得部分稳定钝化区及过钝化区（e 点以上部分曲线）。

从以上分析可知，只有当阴极电流密度超过阳极的最大电流密度时（图中的第三种情况），该金属或合金才可能发生钝化。因此可以得出这样的结论：金属或合金腐蚀系统中的致钝电流越小，致钝电位越低，则金属或合金越易钝化。

金属或合金要自动进入钝态与很多因素有关，如材料性质，氧化剂的氧化性强弱、浓度，溶液组分，温度等。

不同金属具有不同的自钝化趋势。常见金属自钝化趋势减小顺序为：Ti、Al、Cr、Be、Mo、Mg、Ni、Co、Fe、Mn、Zn、Cd、Sn、Pb、Cu。但是这一趋势并不代表总的腐蚀稳定性，只能表示钝态所引起的阳极过程阻滞而使耐腐蚀稳定性增加。如果将易自钝化金属和钝性较弱金属合金化，同样可以使合金的自钝化趋势得到提高，耐蚀性明显增大。此外，在可钝化金属中加入一些阴极性组分（如 Pt、Pd）进行合金化，也可以促进合金自钝化，提高耐蚀性。这是由于腐蚀表面与附加的阴极性组分相接触，引起表面活性区阳极极化加剧而进入钝化区。

一般情况下，合金中含有钝化能力强的元素越多，其钝化能力越强，其中典型材料为不锈钢。

2.5.3　钝化理论

金属及合金钝化是一种界面现象，它没有改变材料本身的性能，只是使材料表面在

介质中的稳定性发生了变化。金属及合金由活化态变为钝化态是一个复杂的过程，到目前为止，还没有一个很完整的理论来解释说明金属及合金所有的钝化现象，对钝化膜的性质和组成仍不甚清楚。但是普遍认为，钝化是由于金属及合金表面生成了一层膜，使腐蚀不易在表面继续进行，这一薄膜理论已被广泛认可，此外还有吸附理论等。下面简要介绍目前认为能较满意地解释大部分实验事实的两种理论，即成相膜理论和吸附理论。

1. 成相膜理论

该理论认为：金属及合金的钝化状态是由于与介质作用时，在金属及合金表面生成了一层非常薄而致密的、覆盖性能良好的保护膜，这层保护膜以独立相存在，通常为氧与金属的化合物，把材料表面与腐蚀介质隔离开来，阻碍阳极过程的进行，导致金属及合金溶解速度大大降低。

虽然生成成相膜的先决条件是电极反应中有固态产物生成，但并不是所有的固体产物都能生成成相膜(钝化膜)。那些多孔、疏松的沉积层并不能直接导致材料钝化，但可以成为钝化的先导，当电位提高时，它可以在强电场的作用下转变为高价的具有保护特征的氧化膜，促使材料发生钝化。

成相膜理论的有力证据是能够直接观察到钝化膜的存在，并用光学方法、X射线、电子探针、俄歇电子能谱、电化学研究方法可以测出钝化膜的结构、成分和厚度。例如，测出铁在 HNO_3 溶液中钝化膜厚度在2.5～3.0nm，碳钢的约为9～10nm，不锈钢的约为0.9～1.0nm；铁的钝化膜是 $\gamma-Fe_2O_3$，$\gamma-FeOOH$，铝的钝化膜是无孔的 $\gamma-Al_2O_3$。

2. 吸附理论

吸附理论由德国人Tamman首先提出，后为美国人Uhlig加以发展。该理论认为：金属及合金的钝化是由于金属表面产生吸附层后，使金属本身的反应能力显著降低，而不是膜的作用。实验指出，金属或合金表面所吸附的单分子层，不一定要将表面完全覆盖，只要覆盖在最活泼、最先溶解的表面区域上，如金属的晶格的顶角及边缘(从电化学观点看，这些地方是腐蚀电池的阳极区)吸附有单分子层，便能抑制阳极过程，使金属钝化。

这一理论的主要实验依据是测量电量和测量界面电容的结果。测量电量的结果表明：在某些情况下，为了使金属或合金钝化，只需要在每平方厘米电极表面通过十分之几毫库仑的电量，而这些电量甚至不足以生成氧的单分子吸附层。例如，铁在 $0.05mol \cdot L^{-1}$ NaOH溶液中用 $10^{-5}A \cdot cm^{-2}$ 的电量极化时，只要通过 $0.3mC \cdot cm^{-2}$ 的电量就能使铁钝化。这样看来，在材料表面上不需要形成一个单分子层的氧就可以引起极强的钝化作用。测量界面电容是揭示界面上是否存在成相膜的有效方法，若界面上生成了哪怕是很薄的膜，其界面电容值应比自由表面上双电层电容的数值小得多。在1Cr18Ni9Ti不锈钢表面上的测量结果表明，在对应于不锈钢阳极溶解速度大幅降低的那一段电位范围内，界面电容值的改变并不大，无法说明成相氧化物膜的存在。

从吸附理论出发还可以较好地解释铬、镍、铁等金属及其合金表面上，当继续增大阳极极化电位时会出现金属及合金溶解速度再次增大的过钝化现象。溶液过高的氧化能力会使已钝化的金属或合金活化。这种已经钝化的金属或合金在强氧化性介质中或者电位提高

时，又发生腐蚀溶解的现象称为过钝化。增大极化电位可以引起两种后果：一是含氧粒子表面吸附量随着电位变正而增多，导致阻滞作用的加强；二是电位变正，加强了界面电场对金属及合金溶解的促进作用。这两种作用在一定的电位范围内基本上相互抵消，因而有几乎不随电位变化的稳定钝化电流。在过钝化电位范围内则是第二种因素起主导作用，使在一定正电位下生成可溶性的、无保护性的高价金属的含氧离子，此种情况氧的吸附不但不起阻滞作用，反而促进高价金属离子的生成。由于氧化物中的金属价态变化和氧化物的溶解性质变化，致使钝化性转向活性。

3. 两种理论的比较

这两种钝化理论都能较好地解释大部分实验事实，然而无论哪一种理论都不能较全面、完整地解释各种钝化机理。这两种理论的相同之处是都认为由于在金属表面生成一层极薄的钝化膜阻碍了金属及合金的溶解。至于对成膜的解释，却各不相同。吸附理论认为，只要形成单分子层的二维膜就能导致金属产生钝化，而成相膜理论则认为，要使金属得到保护、不溶解，至少要形成几个分子层厚的三维膜，而最初形成的单分子吸附膜只能轻微降低金属的溶解，增厚的成相膜才能达到完全钝化。此外，两个理论的差异，还有吸附键和化学键之争。事实上金属在钝化过程中，在不同的条件下，吸附膜和成相膜可分别起主要作用。有人企图将这两种理论结合起来解释所有的金属钝化现象，认为含氧粒子的吸附是形成良好钝化膜的前提，可能先生成吸附膜，然后发展成成相膜。认为钝化的难易主要取决于吸附膜，而钝化状态的维持主要取决于成相膜。膜的生长也服从对数规律，吸附膜的控制因素是电子隧道效应，而成相膜的控制因素则是离子通过势垒的运动。实际上金属及合金的钝化过程要比上述两种理论模型复杂得多。

2.5.4 钝化膜的破坏

1. 化学、电化学因素引起的钝化膜破坏

介质中若有或人为加入活性阴离子，如 Cl^-、Br^-、I^-、OH^-、SCN^-等，则会促进金属钝态的破坏。其中以 Cl^- 的破坏作用最为突出，例如，自钝化金属铬、铝及不锈钢等处于含 Cl^- 的介质中时，在远未达到过钝化电位前，就已出现了显著的阳极溶解电流。这应归因于氯化物溶解度特别大和 Cl^- 半径很小的缘故。

对于 Cl^- 破坏钝化膜的原因，成相膜理论和吸附理论有不同的解释。成相膜理论认为，Cl^- 半径小，穿透能力强，比其他离子更容易在扩散或电场作用下透过薄膜中原有的小孔或缺陷，与金属作用生成可溶性化合物。同时，Cl^- 又易于分散在氧化膜中形成胶态，这种掺杂作用能显著改变氧化膜的电子和离子导电性，破坏膜的保护作用。吸附理论则认为，Cl^- 破坏钝化膜的根本原因是由于它具有很强的可被金属吸附的能力。当 Cl^- 与其他阴离子共存时，Cl^- 在许多阴离子竞争吸附过程中占据优势，可被优先吸附，使组成膜的氧化物变成可溶性盐。同时，Cl^- 进入晶格中代替膜中水分子、OH^- 或 O^{2-}，并占据它们的位置，降低电极反应的活化能，加速了金属的阳极溶解。

2. 机械因素引起的钝化膜的破坏

机械碰撞电极表面，可以导致钝化膜的破坏。膜的厚度增加，其内应力增大，也可导致膜的破坏。此外，膜的介电性质也可引起钝化膜的破坏。

本章小结

材料腐蚀的电化学过程是腐蚀原电池过程。腐蚀电池工作包括3个必须的环节：阳极过程、阴极过程和电子的流动。从整个腐蚀反应来讲，电化学腐蚀是腐蚀金属电极上发生的氧化还原反应，表现为金属的价态升高，介质中某一物质元素的价态降低。不管腐蚀反应的阳极反应和阴极反应是随机均匀分布在整个金属表面上，还是不均匀分布在阳极区和阴极区，阳极反应都是从零价被氧化到正价的氧化反应，阴极反应都是去极化的被还原的反应。

判别金属在电介质中能否自发地进行电化学腐蚀，可以通过系统的吉布斯自由能小于零的条件来进行。人们从热力学角度对腐蚀过程开展了大量的研究工作，如金属在电解质溶液中的标准电极电位及电位序和电偶序，建立的在化学热力学原理基础上的电位- pH 电化学平衡图均可用来判断金属腐蚀倾向的大小。

材料腐蚀过程热力学研究的是腐蚀反应发生的可能性，而动力学则回答了腐蚀反应进行的速率大小与进程。当腐蚀电极反应偏离平衡时，阳极反应速率大于阴极反应速率，发生腐蚀，此时腐蚀电极的极化与材料腐蚀速率密切相关。大多数情况下，腐蚀反应是一个多步骤的反应过程，其中的控制步骤决定腐蚀反应的速率，腐蚀反应受许多环境因素的影响。金属在腐蚀过程中产生极化现象，氢和氧属于常见的去极化剂，不同的腐蚀类型如析氢腐蚀和吸氧腐蚀的腐蚀动力学过程是不相同的。某些正常活化金属和合金，在特定的环境中失去其化学活性而显示钝化的特性。钝化过程同金属本身、电极电位以及溶液成分等诸多因素有关。



一、填空题

1. 活泼金属在水溶液中不能被电沉积出来，原因是其电位比__________的电位负。

2. 氧浓差电池中低氧区为__________极，高氧区为__________极。

3. 双电层具有代表性的3种模型是__________、__________、__________。

4. 合金元素及杂质对金属析氢腐蚀影响__________，对吸氧腐蚀影响__________。

5. 极化现象的本质在于__________的迁移比__________及其有关的步骤完成迅速。

6. 只有当电极上__________，且外电流为__________时的电极电位，即该反应的__________时，极化的绝对值才与该电极反应的过电位值相等。

二、判断题(你认为正确的在括号内画√，错误的在题后括号内画×)

1. 非平衡电极电位是不稳定的。(　　)

2. 提高腐蚀环境的温度，总是加速腐蚀。(　　)

3. 不同的金属放入酸中，电位较负的金属，其氢去极化腐蚀速率较小。(　　)

4. 钢铁中所含的阴极性杂质的氢过电位越大，则钢铁在盐酸中的腐蚀速率越大。(　　)

5. 金属的电位-pH图只能用来预测金属腐蚀倾向的大小，而无法预测金属腐蚀速率的大小。(　　)

6. 在温差腐蚀电池中，高温部位是腐蚀电池的阳极。(　　)

7. 材料腐蚀过程是系统自由能降低的过程。(　　)

三、名词解释

腐蚀原电池、氧浓差电池、电极电位、平衡电位、腐蚀电位、非平衡电位、极化、过电位、氢过电位、析氢腐蚀、吸氧腐蚀、埃文斯腐蚀极化图、钝化、钝化膜、致钝电位。

四、计算题

如果在面积为1000cm^2的钢板上镀覆0.04cm厚的锌，所用的电流为5A。求需要多长时间才能镀完。

五、思考题

1. 什么是电化学腐蚀，简述电化学腐蚀的基本原理。

2. 简述双电层结构及形成原因。

3. 简述制作电位-pH图的基本原理。

4. 说明极化与过电位的区别。

5. 简述钝化的成相膜理论和吸附理论，并比较两者的差别。

6. 何谓自钝化，发生自钝化的条件是什么？绘制阳极钝化曲线并阐述该曲线上的各特征点和特征区的物理意义。

六、综合分析题

1. 将两块碳钢(0.2%C)，分别放入浓度为60%和30%的HNO_3中，将会发生什么现象，为什么？用腐蚀电化学原理解释。

2. 用埃文斯腐蚀极化图说明Fe在HCl中腐蚀时，氢离子浓度减小对腐蚀行为的影响。

3. 用埃文斯腐蚀极化图分析氧对金属腐蚀影响的双重性。

4. 从本章图2.4中A、B、C、D对应的电位和pH条件，分析各点对应的状态与可能发生的腐蚀情况(若发生腐蚀写出各点位置的阴、阳极反应式)。

七、案例分析题

根据以下案例所提供的材料，试分析：

(1) 判定发生电化学腐蚀的原因，写出必要的反应式。

(2) 发生该类腐蚀的主要影响因素有哪些？

(3) 结合本例，说明控制该类腐蚀的措施。

某厂一车间内共有5台杀菌锅(1号～5号)，基本参数：设计压力0.3MPa；设计温度

143℃；最高工作压力0.15MPa；介质为水蒸气；材质SS41；规格Φ1184mm×3000mm×8mm。这五台杀菌锅1987年6月投入使用，至1992年底，只有2台杀菌锅继续使用，其余3台均停用。1992年检验报告显示壁厚无明显减薄，停用期间，这3台设备一直未检。1995年11月，该厂欲重新投用这3台设备，于是检验站对这3台设备进行内外部检验。在杀菌锅内对筒体进行测厚时，发现筒体大面积减薄。在中环缝两侧大约600mm范围内多点测厚，最薄处仅2.3mm，几乎沿环向一周，而筒体内表面未见明显腐蚀。

这几台设备外保温均采用珍珠岩块用薄铁皮包裹在筒体外，在筒外减薄部位的保温层铁皮已腐烂破损，用手轻轻一扒，该处的保温层就大面积脱落下来，露出了覆盖在外筒壁上的一层层厚厚的氧化皮，表面的颜色由黄褐色到红砖色不等，表层下面的腐蚀物质呈黑色粉末状。将氧化皮除去，筒体表面呈密集坑点。

资料来源：崔文启. 带保温压力容器的外腐蚀实例分析. 热能动力工程，2002(17)5.

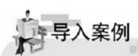


第3章 金属材料的腐蚀理论



本章教学目标与要求

- 了解全面腐蚀的特征、理解全面腐蚀和局部腐蚀的区别和联系。
- 了解点蚀的形貌，掌握点蚀的特征和机理，理解影响点蚀的因素及预防措施。
- 掌握点蚀和缝隙腐蚀发生的电位区间、典型材料、腐蚀机理和防护途径。
- 理解电偶腐蚀效应并掌握阴极保护效应。
- 掌握不锈钢发生晶间腐蚀的机理和防护方法；理解黄铜脱锌的过程。
- 掌握应力腐蚀断裂和腐蚀疲劳的发生条件、特定环境/材料组合、比较二者机理。
- 理解氢脆的类型和减小材料氢脆敏感性的途径；理解与磨损有关的腐蚀问题及机理。



一桩惊动世界的腐蚀事例

因发现管道漏油美国阿拉斯加油田于2006年8月6日宣布油田关闭。检查发现，油田东侧一条管道12处地段出现16次异常现象。确认油管壁因腐蚀导致厚度减少70%～81%。此管道因腐蚀而泄漏的原油达100万升，造成大面积的环境污染。据分析，原油开采过程中，二氧化碳与水、石油和天然气混合，是管道腐蚀的主要因素。

英国石油公司宣布，在去年6000万美元的基础上，今年花在管道防腐上的经费将达7200万美元。公司计划替换16英里长的管道，这需要几个月的时间。英国石油公司还同时宣布，紧急调动和增加腐蚀防护人员，加强维护与检查，并争取尽快恢复生产、减少损失和挽回不良影响。

本事件的启示：对我国油气管道腐蚀现状与未来监控，要有明确认识和具体防范措施。油气管道输送的基本要求是安全、高效。而管道腐蚀是面临的重大问题。管道的使用寿命、安全运转、建设和修理费用，总起来是由防腐决定的，在现有的集输管道上，所发现的与管道泄漏有关的大量事故中，腐蚀因素可占70%～90%，是管道上发生事故的主要原因。

问题：

1. 本事例的腐蚀按照形态分属哪一种局部腐蚀？发生的原因是什么？
2. 根据本事例说明腐蚀的直接损失和间接损失。

3.1 全面腐蚀

3.1.1 全面腐蚀及其特点

1. 全面腐蚀

全面腐蚀又称均匀腐蚀，是指腐蚀发生在材料的全部或大部分面积上，生成或不生成腐蚀产物膜。它包括无膜腐蚀与成膜腐蚀两类。无膜腐蚀是指在均匀腐蚀过程中，无腐蚀膜产生，腐蚀以一定的速度连续进行下去，生成腐蚀化合物。这种金属/环境的组合是没有实用价值的，如铁或锌在盐酸中短期就会全部变成氯化铁或氯化锌，除了选材上发生严重错误外，这种情况很少发生。若在全面腐蚀的过程中有腐蚀膜生成则称为成膜腐蚀。若生成的腐蚀膜极薄，且是钝化膜，如不锈钢、铬、铝等在氧化环境中产生的氧化膜，则通常具有较优异的保护性。在全面腐蚀中，均相电极(纯金属)或微观复相电极(均匀的合金)的自溶解过程都表现出这类腐蚀形态。在实际中以后者较为普遍，如碳素钢浸在稀硫酸中的腐蚀及钢铁在大气、水溶液中的腐蚀等。

全面腐蚀通常是均匀腐蚀(uniform corrosion)，其特征是化学反应或电化学反应发生在整个或绝大部分金属表面，使金属减薄，最后破坏。

全面腐蚀的电化学过程特点是腐蚀原电池的阴、阳极面积非常小，且大量的微阳极、微阴极在金属表面变幻不定地分布着，因而整个金属表面都处于活性溶解状态，结果使金属表面均遭受腐蚀。通常全面腐蚀的速度常以失重或减厚法表示。

全面腐蚀按其腐蚀程度又可分为均匀的和不均匀的腐蚀。工程实际中多是不均匀腐蚀和局部腐蚀，危害性远大于均匀腐蚀。不均匀腐蚀虽然同样发生在整个金属表面上，但各部分的腐蚀速率不尽相同。在腐蚀损坏事例中，局部腐蚀造成的事故要比全面腐蚀多得多。

局部腐蚀的特点是阳极和阴极区截然分开，腐蚀电池中的阳极反应和腐蚀剂的还原反应可以在不同的区域发生。通常阳极区面积很小，阴极区面积较大，从而加剧局部阳极区腐蚀。

2. 全面腐蚀与局部腐蚀基本特征比较

表 3-1 对全面腐蚀与局部腐蚀在电化学行为和腐蚀产物等方面进行了比较。

表 3-1　全面腐蚀与局部腐蚀基本特征比较

比较项目	全面腐蚀	局部腐蚀
腐蚀形貌	腐蚀分布在整个金属表面上	腐蚀破坏集中在一定区域，其他部分不遭受腐蚀
腐蚀电池	阴、阳极在表面上变幻不定，不可分辨	阴、阳极在微观上可以分辨
电极面积	阳极=阴极	阳极⩽阴极
电位	阳极电位=阴极电位=腐蚀电位	阳极电位<阴极电位
腐蚀产物	可能对金属具有保护作用	无保护作用
极化图	E, E_{c0}, E_{corr}, E_{a0}, O, $\lg i_{corr}$, $\lg i$	E, E_{c0}, E_c, E_a, E_{a0}, O, $\lg i_{corr}$, $\lg i$

从局部腐蚀极化图上可知，金属局部腐蚀的阳极反应和共轭阴极反应出现了分离，之间有欧姆电压降，阴、阳极可辨具有各自的电位（E_c 和 E_a）。而全面腐蚀时，忽略了溶液电阻，图上阴、阳极极化曲线相交于一点，从而得到相应的腐蚀电位 E_{corr}。

3.1.2　全面腐蚀的控制措施

全面腐蚀虽导致金属大量损失，但从技术观点看，这类腐蚀并不可怕，不会造成突然破坏事故。其腐蚀可采取以下控制措施：

（1）在工程设计时预先算出材料的可使用寿命和设计安全系数，考虑合理的腐蚀余量，可以防止设备早期腐蚀损坏。

（2）合理选材。针对材料服役的特点及对应的腐蚀环境，选择合适材料。例如，在大

气和海水条件下服役的金属材料可分别选择耐候钢和耐海水腐蚀用钢。

（3）覆盖层保护。这是使用最普遍和广泛的方法。例如，在金属表面上刷涂料或选择合适的保护性镀层。

（4）加入缓蚀剂或进行阴极保护。

有时还需要采用联合措施才能获得满意的效果。

3.2 点　　蚀

3.2.1 点蚀的定义和形貌特征

点蚀(pitting corrosion)又称为小孔腐蚀或孔蚀，是指金属的大部分表面不发生腐蚀或腐蚀很轻微，但局部地方出现腐蚀小孔并深入到金属内部的腐蚀形态。点蚀是破坏性和隐患最大的腐蚀形态之一，仅次于应力腐蚀断裂。它在设备失重很小的情况下，就会发生穿孔破坏，造成介质流失，设备报废。此外，在受应力情况下作为应力腐蚀源，会诱发腐蚀断裂。

点蚀形貌是多种多样的，如图 3.1 所示，有的窄深，有的宽浅，有的蚀孔小(一般直径只有数十微米)且深(深度大于或等于孔径)，分布在金属表面上，有的较分散，有的较密集。孔口多数有腐蚀产物覆盖，少数呈开放式(无腐蚀产物覆盖)。通常认为，小孔的形状既与蚀孔内腐蚀溶液的组成有关，也与金属的性质、组织结构有关。

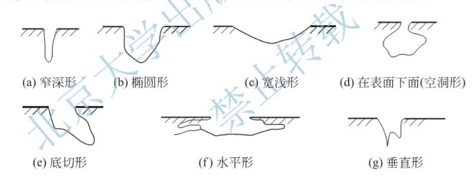


图 3.1　点蚀的形貌示意(ASTMG46－1976)

3.2.2 点蚀的发生条件和特征

具有自钝化特性的金属和合金，如不锈钢、铝、钛及其合金，在一定介质中(如含氯离子介质)常发生点蚀。金属发生点蚀时具有下列特征：

（1）点蚀的发生与临界电位有关，只有金属表面局部区域的电极电位达到并高于临界电位值时，才能发生点蚀，该电位称做“点蚀电位”或“击破电位”，用 E_b 表示(图 3.2)。这时阳极溶解电流显著增大，即钝化膜被破坏，发生点蚀。发生点蚀后，再将电位作逆向扫描，到达钝态电流密度所对应的电位 E_p，称为“再钝化电位”或“保护电位”。合金处于 E_p 以下的电位区，金属钝化不会发生点

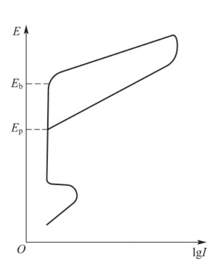


图 3.2　动电位法测量阳极极化环状曲线模型

蚀；合金处于 $E_b \sim E_p$ 之间的电位区，已发生的蚀坑继续发展，但不产生新的蚀坑；合金处于大于 E_b 的电位区，点蚀迅速发生。

点蚀的临界电位(E_b)反映发生点蚀的难易程度，是评价金属抗点蚀性能的重要参数。E_b 值越正，金属越难以发生点蚀，反之 E_b 值越负，点蚀越易发生。此外，E_p 值越接近 E_b，说明钝化膜的自修复能力越强。

(2) 点蚀发生于有特殊离子的介质中，即有氧化剂(如空气中的氧)和同时有活性阴离子存在的溶液中。活性阴离子，如卤素离子会破坏金属的钝性而引起点蚀，卤素离子对不锈钢引起点蚀敏感性的作用顺序为 $Cl^- > Br^- > I^-$。这些特殊阴离子在合金表面的不均匀吸附导致膜的不均匀破坏，诱发点蚀。所以溶液中存在活性阴离子，是发生点蚀的必要条件。铁合金发生点蚀需最低 Cl^- 浓度，对于不同的金属材料，可以根据这个最低的 Cl^- 浓度来评定其耐点蚀性能。

(3) 点蚀多发生在表面生成钝化膜的金属或合金(如不锈钢、铝及铝合金等)上或表面有阴极性镀层的金属(如镀 Sn、Cd、Cu 或 Ni 的碳钢表面)上。当这些金属或合金表面的钝化膜或镀层局部发生破坏时，未受破坏的区域和受到破坏已裸露基体金属的区域形成了“活化-钝化腐蚀电池”，钝化表面为阴极，且面积比破坏处的阳极活化区大得多，腐蚀向基体深处发展而形成蚀孔。

3.2.3 点蚀的机理

Hoar 等人认为点蚀的过程包括在钝态金属表面上蚀孔的成核(发生)和蚀孔的成长(发展)两个阶段。在某些条件下，蚀孔内的金属表面可重新钝化，使点蚀停止成长。

1. 蚀孔的成核(发生)阶段

点蚀成核之前有一段孕育期，孕育期是从金属与溶液接触到点蚀源形成、点蚀开始的这段时间，所以点蚀的初始阶段，称为诱导阶段，也可称为孕育期阶段。

关于蚀孔的成核原因，通常有两种观点，即钝化膜破坏理论和吸附理论。

1) 钝化膜破坏理论

该理论认为钝化膜中的电场强度增加，吸附在钝化膜表面上的腐蚀性阴离子因其半径小而进入钝化膜，它穿过钝化膜而形成可溶性化合物(如氯化物)，导致点蚀源形成。

2) 吸附理论

金属的氧化膜具有新陈代谢和自我修复的机能，使钝化膜处于不断溶解和修复的动态平衡状态。如果膜吸附了活性阴离子(如氯离子)，平衡即受到破坏，溶解占优势。其原因是氯离子能优先地、有选择地吸附在钝化膜上，把氧原子排挤掉，即所谓的竞争吸附，结果与钝化膜中的阳离子结合成可溶性氯化物。在新露出的基体金属的特定点上生成小蚀坑，孔径多数在 20～30μm，这些小蚀坑便成为点蚀核。

理论上，点蚀可发生在光滑的金属表面任何位置上。但实际上，若金属表面上存在硫化物、氧化物夹杂、晶界碳化物析出或钝化膜的缺陷，点蚀源将优先在这些地方形成。例如，不锈钢上有硫化物(MnS)夹杂的地方是点蚀源形成的敏感点，MnS 很容易被浓度低的强酸溶解。由于硫化物夹杂经常形成包围氧化物质点的外壳，所以这些外壳一旦溶解，即形成空洞和狭缝，于是该处即成为点蚀源。

除此之外，在氯离子溶液中存在溶解氧或阳离子氧化剂(如 $FeCl_3$ 等)也能促使蚀核长

大为点蚀源。氧化剂的作用是促进阴极过程，使金属的腐蚀电位上升至点蚀临界电位以上。

2．蚀孔的成长(发展)阶段

关于点蚀生长机制有多种理论，目前比较公认的是以“闭塞电池(occluded cell)”的形成为基础，进而形成“活化-钝化腐蚀电池”的自催化理论。现以不锈钢在充气的含氯离子的介质中的腐蚀过程为例，说明蚀孔的成长过程(图3.3)。

图3.3 不锈钢在充气NaCl中点蚀的闭塞电池示意

在点蚀源成长的最初阶段，蚀孔内金属处于活性状态(电位较负)，成为阳极，而蚀孔外金属表面仍处于钝化状态，电位较正而成为阴极。这样，孔内外构成了活化-钝化微腐蚀电池。孔内发生金属溶解的阳极反应

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \qquad (3-1)$$

金属离子浓度升高并发生水解

$$Fe^{2+} + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+ \qquad (3-2)$$

生成氢离子，使同小蚀孔接触的溶液层的pH值下降，形成一个强酸性的溶液区，加速了金属的溶解，使蚀孔扩大、加深。

孔外，在含氯离子的水溶液中，发生吸氧的阴极反应

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- \qquad (3-3)$$

导致孔口pH值升高，会引发二次反应

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \qquad (3-4)$$

$$2Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow \qquad (3-5)$$

$Fe(OH)_3$沉积在孔口形成蘑菇状壳层。随着腐蚀进行，孔外pH值逐渐升高，水中可溶性盐如$Ca(HCO_3)_2$转变为$CaCO_3$沉淀。作用的结果使腐蚀层与垢层在孔口堆积逐渐形成一个闭塞电池。

金属在蚀孔内的迅速溶解会引起蚀孔内产生过多的阳离子，为保持电中性，蚀孔外阴离子(Cl^-)向孔内迁移，也造成氯离子浓度升高。这样就使孔内形成金属氯化物(如$FeCl_3$等)的浓溶液，使孔内金属表面继续维持活性态。闭塞电池形成后，孔内外物质迁移更加困难，使孔内金属氯化物更加浓缩，氯化物的水解使介质酸度进一步增加，促使孔内加速阳极溶解。自催化作用加上介质重力的作用，使蚀孔具有深挖的能力，严重时可以把金属的截面蚀穿。

3．点蚀停止

从实际的腐蚀过程中发现大量的蚀孔在蚀穿金属截面以前变成非活性的，即深入到一定深度以后不再发展了。根据钝化的氧化膜理论，点蚀的停止是孔内金属表面再钝化所

致。再钝化可能由下列3种原因引起：

（1）消除了表面上的某些结构，如走向不适的晶粒和夹杂等，在这些地区生成的钝化膜往往是脆弱的。在消除了以后，如果溶液的pH值没有降低，氯离子的浓度也没有升高，则这些地区能以较完整的方式再钝化。

（2）当孔内的电位转移到钝化区，并且低于保护电位时，就发生再钝化，或者是由于介质的氧化-还原电位降低。

（3）在点蚀成长时，孔内的欧姆电位降逐渐增大，因而小孔底部的电位转移到钝化区，发生再钝化。

3.2.4　点蚀的影响因素

1. 材料因素

（1）金属的性质。几种金属与合金在氯化物介质中的耐点蚀性见表3-2。在0.1mol·L^{-1}NaCl溶液中，对点蚀最不稳定的是Al，最稳定的是Cr和Ti，而Fe、Ni和Zr处于中间位置，不锈钢的E_b值接近于Ni。

表3-2　几种金属及合金在0.1mol·L^{-1}NaCl溶液中的点蚀电位(25℃)

金属	Al	Ni	Zr	18-8SS	12%Cr-Fe	30%Cr-Fe	Fe	Ti	Cr
E_b/V(SHE)	−0.45	0.28	0.46	0.26	0.20	0.62	0.23*	1.2	1.0

注：* 在0.01mol·L^{-1}NaCl溶液中。

（2）合金元素。不锈钢中Cr、Mo、N及Ni含量增加，会提高对点蚀的耐蚀性。随着钢中Cr含量增加，提高了钝化膜的稳定性。Mo的作用在于以MoO_4^{2-}的形式溶解在溶液中，并吸附在活性金属表面，从而抑制了金属的溶解。

近年来提出了一些根据合金成分判断其在含氯离子介质中耐点蚀能力的指数，其中之一为抗点蚀当量(PRE)。例如，对奥氏体不锈钢有

$$PRE=\omega_{Cr}+3.3\omega_{Mo}+16\omega_{N} \quad (3-6)$$

此外，合金的表面状态及热处理状态均对材料的点蚀敏感性有影响。例如，铝及其合金在含卤素离子的介质中遭受点蚀，是与氧化膜的状态、第二相的存在、合金的退火温度及时间有关。铁如果处于钝态，并且溶液中同时存在Cl^-、Br^-或者ClO_4^-，它在酸性、中性及碱性溶液中均遭受点蚀。钛的点蚀仅发生在高浓度氯化物的沸腾溶液中(质量分数为42%的$MgCl_2$溶液；61%的$CaCl_2$溶液或86%的$ZnCl_2$溶液)以及加有少量水的溴的甲醇溶液中。镍在含有Cl^-、Br^-、I^-的溶液中阳极极化时，发生点蚀。

2. 环境因素

1）介质类型和浓度

腐蚀性介质通常为含卤素离子的溶液，会使金属发生点蚀。点蚀受卤素离子的种类、浓度和与其共存的其他阴离子的种类和浓度的影响。卤素化合物中Cl^-的侵蚀性高于Br^-和I^-。在阳极极化时，介质中只要含有氯离子，就可能导致金属发生点蚀，且随介质中氯离子浓度的增加，点蚀电位下降，点蚀易于发生。所以实验室常用质量分数10%的$FeCl_3$溶液作为点蚀加速实验介质。卤素离子的浓度与点蚀电位的关系，可以用式(3-7)表示

$$E^{X-}=a+b\lg C_{x-} \tag{3-7}$$

式中，E^{X-}是临界点蚀电位(V)；C_{x-}是离子浓度($mol \cdot L^{-1}$)；常数a和b值均随钢种和卤素离子种类而定。

2）电位与pH值

Pourbaix实测了铁在$10^{-2}mol \cdot L^{-1}$氯化物溶液中的电位-pH图，给出临界电位即钝化区和点蚀区的界限(图3.4)。图3.4(a)表示铁在不同pH值溶液中的阳极极化曲线。图3.4(b)表示铁在上述电位与pH值条件下的不同腐蚀状态，可分为免蚀区、腐蚀区、钝化区和点蚀区。图中r为点蚀电位，在该电位以上，钝化膜局部丧失保护能力，导致点蚀。图中p为保护电位，在该电位以下，已形成的蚀孔将停止成长。随着电极电位升高，点蚀敏感性加剧；而随着pH值的增高，点蚀倾向反而减小。可见，点蚀与电极电位和pH值有着密切的关系。

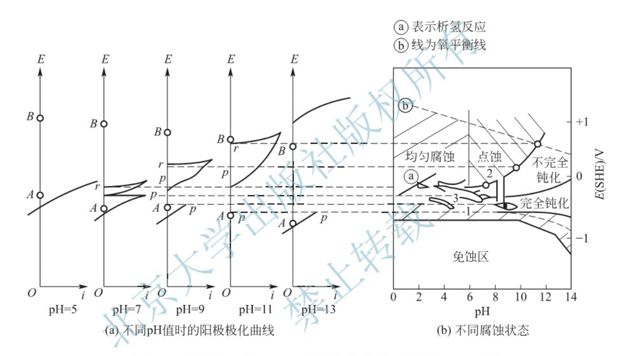


图3.4 铁在$10^{-2}mol \cdot L^{-1}$氯化物溶液中的电位-pH图

3）溶液温度

溶液介质温度升高可使点蚀电位降低，使点蚀加剧。但温度较高，如对18－8钢温度大于200℃，点蚀电位又向正向移动。这可能是由于温度升高，参与反应物质的运动加快，使蚀孔内反应物的积累减少以及氧溶解度下降的缘故。

4）溶液流速

介质处于流动状态，金属的点蚀速率比介质静止时小。溶液流动有利于氧向金属表面传输，减少沉积物在表面沉积的概率。

3.2.5 控制点蚀的措施

可以采取以下措施防止点蚀发生：

(1) 改善介质环境，减轻介质环境的侵蚀性，包括减少或消除Cl^-等卤素离子，特别是防止引起局部浓缩；避免增加氧化性阳离子；加入某些缓蚀性阴离子；提高pH值；降低环境温度或使溶液流动等都可减少点蚀的发生。

(2) 缓蚀剂的应用。在含有氯化物的溶液中，许多化合物可起缓蚀作用，例如，对

于碳钢和铁，硫酸盐、硝酸盐、碳酸钠、碳酸钠+磷酸钠、明胶、淀粉等可起缓蚀作用；对于不锈钢，硫酸盐、硝酸盐、高氯酸盐，氨酸盐、铬酸盐、铅酸盐、磷酸盐、碳酸盐等可起缓蚀作用。

(3) 电化学保护。对金属设备、装置采用电化学保护是防止点蚀发生的较好措施。阴极极化使电位低于保护电位 E_p，使设备材料处于稳定的钝化区。

(4) 对合金表面进行钝化处理，提高材料钝态稳定性。

(5) 合理选择耐蚀材料。使用含有抗点蚀最为有效的元素如 Cr、Mo、N 的不锈钢，在含氯离子介质中可得到较好的抗点蚀性能，这些元素含量越高，抗点蚀性能越好。Ti 及 Ti 合金具有最好的抗点蚀性能。

3.3 缝隙腐蚀

许多设备或构件或由于设计不合理或由于安装、加工过程等原因不可避免会造成缝隙。例如，法兰连接面、螺母压紧面、铆钉头、焊缝气孔、焊渣、溅沫、锈层、污垢等，它们与金属的接触面上，无形中形成了缝隙(图 3.5)。

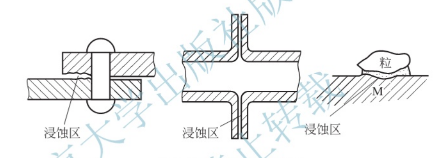


图 3.5　缝隙腐蚀举例

金属表面上由于存在异物或结构上的原因而形成缝隙，其宽度足以使介质进入缝隙而又使与腐蚀有关的物质迁移困难(一般 0.025～0.1mm)，所以会引起缝内金属腐蚀加速的现象，这种现象称为缝隙腐蚀。

对应着产生缝隙的不同条件，相应存在着不同类型的缝隙腐蚀，如衬垫腐蚀、沉积物腐蚀及丝状腐蚀等。

3.3.1 缝隙腐蚀的特征

金属的缝隙腐蚀的特征如下：

(1) 不论是同种金属或异种金属的连接还是金属同非金属之间的连接都会引起缝隙腐蚀，即缝隙腐蚀可发生在所有的金属及合金上，特别容易发生在依赖钝化耐蚀的金属材料表面上。

(2) 几乎所有的腐蚀介质(包括淡水)都能引起金属缝隙腐蚀，介质可以是任何酸性或中性的侵蚀性溶液，而含有 Cl^- 的溶液最易引起缝隙腐蚀。

(3) 与点蚀相比，同一种材料更容易发生缝隙腐蚀。在 $E_b \sim E_p$ 电位范围内，对点蚀而言，原有的蚀孔可以发展，但不产生新的蚀孔；而缝隙腐蚀在该电位区间，既能发生，又能发展。缝隙腐蚀的临界电位比点蚀电位低。

3.3.2 缝隙腐蚀的机理

关于缝隙腐蚀机理有着不同的理论解释。一般地，大家所普遍接受的是氧浓差电池与闭塞电池自催化效应共同作用的机理。腐蚀是由于缝隙内外差异充气造成的，即缝外作为阴极反应物质的氧通过对流和扩散，很容易达到金属表面；但其进入缝隙内的溶液中只有通过缝隙的窄口进行扩散，不易实现，因此造成缝隙内外氧浓度不均匀，形成氧的浓差电池。

碳钢在充气海水中发生缝隙腐蚀的过程如图3.6所示。

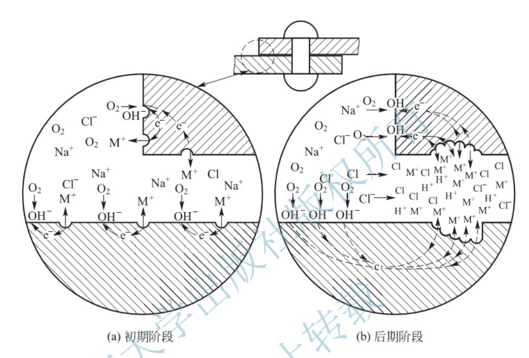


图3.6 碳钢在充气海水中发生缝隙腐蚀示意

在腐蚀初期，钢整个表面都与含氧溶液接触，所以反应均匀地发生在缝隙内部及外部钢表面上(图3.6(a))。

阳极氧化反应

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \tag{3-8}$$

阴极还原反应

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \tag{3-9}$$

缝隙内溶液中的氧只能以扩散进入，补充十分困难，随着腐蚀过程的进行，很快就耗尽了氧，从而中止了缝内氧还原反应。缝外的氧随时可以得到补充，所以氧还原反应继续进行，使缝隙内外形成了氧浓差电池。缺氧的区域(缝隙内)电位较低，成为阳极；氧易达到的区域(缝隙外)电位较高，成为阴极。缝隙内金属溶解，Fe^{2+}在缝隙内不断积累、过剩，为保持电中性，Cl^-迁入缝内，造成Cl^-在缝隙内富集(比整体溶液中Cl^-含量高3～10倍)，由于Fe^{2+}的浓缩和Cl^-的富集，生成金属氯化物。随着金属氯化物的水解，使溶液的pH值下降，可达2～3，使缝隙内溶液酸化。相应地，氧的还原速率也加快，使外部表面得到阴极保护，从而加速缝隙内金属的溶解。缝隙内金属离子进一步过剩，又引起更多的Cl^-迁入，氯化物的浓度增加，氯化物的水解又使介质酸化。如此循环往复，形成了一个闭塞电池自催化过程(图3.6(b))。

3.3.3 影响缝隙腐蚀的因素

1. 几何形状

缝隙的宽度与缝隙腐蚀深度和速度有关。当缝隙宽度变窄时，腐蚀速率随之增高，腐蚀深度也随之变化。此外，缝隙内腐蚀速率随着缝隙外面积的增大而加快。

2. 环境因素

在缝隙腐蚀中，环境因素的影响主要有溶解氧量，电解质溶液的流速、温度、pH值和 Cl^- 浓度等。溶液中氧浓度增加，缝外阴极还原反应更易进行，缝隙外溶液中含氧量相应增加，缝隙腐蚀加速。电解质溶液温度升高，增加阳极反应，在敞开系统的海水中，水温 80℃时达到最大腐蚀速率，即缝隙腐蚀危险性最大，超过 80℃，由于溶液中氧的溶解度下降相应缝隙腐蚀速率下降；增加溶液流速对腐蚀的影响分两种情况：流速增加，缝外溶液中含氧量增加，增加缝隙腐蚀速率，但对沉积物腐蚀，流速增大，可能冲掉沉积物，减少缝隙腐蚀；降低溶液 pH 值，只要缝隙外部金属仍处于钝化状态，则缝隙腐蚀量增加溶液中；Cl^- 浓度越高，使金属电位向负方向移动，发生缝隙腐蚀的可能性越大。

3. 材料因素

合金元素对合金抗缝隙腐蚀性能有着很大的影响。各种元素对不锈钢在氯化物溶液中抗缝隙腐蚀性能的影响实验表明，Cr、Ni、Mo、Cu、Si、N 等是提高钢耐缝隙腐蚀性能的有效元素，而 Rh、Pd 是有害元素。合金元素对基体材料抗缝隙腐蚀性能的影响与它们对点蚀的影响类似，均涉及对钝化膜的稳定性和再钝化能力所起的作用。

3.3.4 缝隙腐蚀的控制措施

1. 合理设计和施工

在设计和施工上应尽量避免缝隙结构和死角的存在。在制造工艺上，应尽量用焊接代替铆接或螺栓连接。在设计容器时，应设计引流孔，使容器内液体完全排空，防止积水。

2. 合理选材

选择合适的耐蚀材料是解决缝隙腐蚀的有效方法。黑色金属材料应含有 Cr、Mo、Ni、N 等有效元素。目前主要是高铬、镍、钼的不锈钢和镍基合金等。连接部件的法兰盘垫圈应采用非吸湿性材料，如采用聚四氟乙烯等材料。

3. 电化学保护

采用牺牲阳极或外加电流法进行阴极保护，可有助于防止缝隙腐蚀发生。采用阴极保护并不能完全解决缝隙腐蚀问题。关键在于是否有足够的电流达到缝隙内产生必要的保护电位。

4. 应用缓蚀剂

磷酸盐、铬酸盐和亚硝酸盐的混合物对钢、黄铜和锌合金结构防止产生缝隙腐蚀是有

效的，也可以在结合面上涂加有缓蚀剂的油漆来防止产生缝隙腐蚀。

3.3.5 缝隙腐蚀与点蚀的比较

缝隙腐蚀与点蚀有许多相似之处，特别是两者腐蚀发生的机理基本是一致的。因而有些研究者把点蚀看做是以孔隙作为缝隙的一种缝隙腐蚀。其实，两者之间还是有很大的差异的，具体内容见表3-3。

表3-3 缝隙腐蚀与点蚀的区别

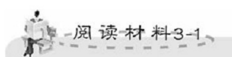
比较内容	缝隙腐蚀	点蚀
材　料	可发生在所有的金属及合金上，特别容易发生在依赖钝化耐蚀的金属材料表面	多发生在表面生成钝化膜的金属或合金上(如不锈钢)或表面有阴极性镀层的金属(如镀Sn、Cd、Cu或Ni的碳钢表面)上
部　位	集中在体系的几何形状受到限制的表面上	在材料表面非均质处萌生，如非金属夹杂物和晶界
介　质	在不含有活性阴离子的介质溶液(静止)中也可发生	必须在含有活性阴离子的介质溶液(静止或流动)中才发生
临界电位	缝隙腐蚀的发生与成长电位范围比点蚀宽，其临界电位比点蚀的低	发生在点蚀电位以上，一般高于缝隙腐蚀的临界电位
腐蚀形态	蚀孔相对广而浅	蚀孔窄而深
腐蚀过程	事先已有缝隙，腐蚀一开始很快形成闭塞电池而加速腐蚀，闭塞程度较小	通过腐蚀逐渐形成闭塞电池，然后才加速腐蚀，闭塞程度大

3.3.6 丝状腐蚀

在有涂层的钢、锌、铝、镁表面上经常可以观察到金属表面由于漆膜渗透水分和空气而发生腐蚀，腐蚀产物呈细丝状，这种腐蚀称为丝状腐蚀(filiform corrosion)，它是缝隙腐蚀的一种特殊形式。因为多发生在漆膜下面，又称做膜下腐蚀。这种腐蚀非常普遍，最常见的是发生在暴露在大气中的食品或饮料的罐头外壳上的腐蚀。

自从1953年Van Loo发表丝状腐蚀的第一篇论文以来，丝状腐蚀的研究至今已有50多年的历史，但对其理论尚有不同看法。丝状腐蚀和光线、钢冶金因素和细菌等因素都无关，其机理可能和差异电池有关。1978年M. G. Fantana认为丝状腐蚀是缝隙腐蚀的一种特殊形式，细丝的头部产生酸性环境，pH值约为1，促进了铁的溶解，尾部富氧，形成氧浓差电池。按照这种机理，它形成氧浓差电池、电化学传递、水解和酸化过程的机理十分类似于缝隙腐蚀，所以丝状腐蚀可以看做是自行延伸的缝隙腐蚀。

影响丝状腐蚀最重要的环境因素是大气的相对湿度(relative hummidity)。实验表明，丝状腐蚀主要发生在65%～90%的相对湿度之间。当湿度达到100%时，丝线加宽，形成鼓泡。当膜渗透性很差时，这类腐蚀不会出现。金属表面上保护层的种类相对并不重要，不过吸水率低的涂层可以抑制丝状腐蚀。因此，防止丝状腐蚀的最有效措施是将涂层的金属放在低湿度的环境中使用。另外，发展吸水率低的涂层膜对控制丝状腐蚀是有好处的。



飞机的缝隙腐蚀

腐蚀损伤是民用航空器常见的损伤形式。这种腐蚀损伤可能造成巨大的经济损失，还时刻威胁着飞机的安全运行和使用寿命。因此，从飞机制造厂商到航空公司，都在研究尽可能地减少飞机在制造和运营中产生的各类腐蚀。1995 年，中国北方航空公司首次在 B-2134 飞机机腹蒙皮上发现了严重的缝隙腐蚀。该架飞机停场 20 多天才完成腐蚀的修理工作。该飞机机腹蒙皮的严重腐蚀已达到二级以上的严重程度。根据航空器适航性的要求，需要对该机群中其他飞机相应部位的腐蚀状态进行检查和评定。因此，自从 B-2134 发现严重的腐蚀后，对该型飞机的其他飞机进行了普查和评定。中国北方航空公司在机群普查中，花费两年多的时间，发现并修理了机腹蒙皮腐蚀的飞机近 20 架次。随着 MD-82 型飞机使用时间的增长，该型飞机逐步接近或进入老龄期，飞机腐蚀问题呈现出加重的趋势。2000 年及 2001 年，中国北方航空公司在进行飞机大修时，先后发现了飞机货舱下部结构产生严重腐蚀的情况。例如，B-2122 号 MD-82 型飞机，货舱底部蒙皮就产生了严重的缝隙腐蚀，大修时更换了 4 张蒙皮。这不但增加了维修费用，也对飞机的适航性产生了一定影响。为了有效地预防和控制 MD 系列飞机的腐蚀损伤，较大幅度地降低飞机防腐蚀维修费用，保证飞机的安全飞行，中国北方航空公司飞机维修基地和中国民航学院组成课题研究小组，开展了 MD 系列飞机的腐蚀预防与控制研究。目前该项课题的研究成果已用到 MD-82 型飞机的防腐蚀维修中。

资料来源：刘海涛．MD-82 型飞机货舱结构缝隙腐蚀原因分析及防腐蚀改进措施，腐蚀与防护，2005(1)．

3.4 电偶腐蚀

3.4.1 电偶腐蚀的概念和特点

当两种电极电位不同的金属相接触并放入电解质溶液中时，即可发现电势较低的金属腐蚀加速，而电势较高的金属腐蚀速率减慢(得到了保护)。这种在一定条件(如电解质溶液或大气)下产生的电化学腐蚀，即由于同电极电位较高的金属接触而引起材料腐蚀速率增大的现象，称为电偶腐蚀(galvanic corrosion)或异金属腐蚀、接触腐蚀。

在工程技术中，经常采用不同的材料组合，所以电偶腐蚀是一种常见的局部腐蚀类型。例如，黄铜零件接到一个镀锌的钢管上，则连接面附近的锌镀层变成阳极而被腐蚀，接着钢也逐渐产生腐蚀，黄铜在此电偶中作为阴极而得到保护。有时虽然两种不同的金属没有直接接触，但在某些环境中也有可能形成电偶腐蚀。例如，在海水中，海船的青铜螺旋桨可引起深达数十米处的钢制船身发生腐蚀，这是由于海水具有良好的导电性，海水腐蚀的电阻性阻滞很小。关于金属与非金属或其他材料接触导致的电偶腐蚀行为的研究也日渐增多。例如，在静止的天然海水中，对不同金属与碳纤维/环氧树脂复合材料(GECM)耦合的腐蚀特征进行研究，结果表明不锈钢、铝合金、钛合金、铝青铜和黄铜等与 GECM

接触时有显著的电偶腐蚀现象，整个腐蚀过程的控制步骤均是 GECM 上进行的氧还原反应。

电偶腐蚀主要发生在不同材料互相接触的边线附近，而在远离边线区域，腐蚀程度要轻得多。若接触面上同时存在缝隙，缝隙内有电解质溶液存留，这时构件可能受到电偶腐蚀与缝隙腐蚀的联合作用，增加腐蚀速率。

3.4.2 电偶腐蚀的推动力与电偶序

电偶腐蚀与相互接触的金属在溶液中的实际电位有关，因此构成了宏观腐蚀电池。产生电偶腐蚀的推动力来自两种不同金属接触的实际电位差。一般来说，两种金属的电极电位差越大，电偶腐蚀越严重。

在材料腐蚀的电化学理论中介绍过电位序的概念。电位序是由热力学公式计算得出的，它是按金属标准电极电位高低排列成的次序表。此电位是指金属在活度为 1 的该金属盐的溶液中的平衡电位。实际上，金属通常不是纯金属，而是合金，有的还带有膜，而溶液也不可能正好是该金属离子，且活度为 1。因此电位序的电位与实际金属或合金在介质中的电位可能相差甚远。因此用电偶序来判断不同金属材料接触后的电偶腐蚀倾向更为合理。

电偶序是根据金属或合金在一定条件下测得的稳定电位(非平衡电位)的相对大小排列的次序。某些常用材料在土壤中的电偶序见表 3-4，从近似电位值的大小可判断这些材料耦合时的阴、阳极性。

表 3-4 某些常用材料在土壤中的电偶序

材料	电位(近似值)/V	材料	电位(近似值)/V
碳、焦炭、石墨	+0.1	生锈的软钢	+0.1～+0.2
高硅铸铁	+0.1	干净的软钢	−0.5～+0.2
铜、黄铜、青铜	+0.1	铝	−0.5
软钢	+0.1	锌	−0.8
铅	−0.2	镁	−1.3
铸铁	−0.2		

常见金属与合金在海水中的电偶序见表 3-5。

表 3-5 常见金属与合金在海水中的电偶序

材料	电位/V	材料	电位/V
镁	−1.45	杜拉铝	−0.50
镁合金 (6%Al, 3%Zn, 0.5%Mn)	−1.20	铁	−0.50
锌	−0.80	碳钢	−0.40
Al-10%Mg 合金	−0.74	灰口铁	−0.36
Al-10%Zn 合金	−0.70	Cr13 和 Cr17 (活化态)	−0.32
铝	−0.53	Cr19-Ni9 (活化态)	−0.30
镉	−0.52	铅	−0.30

（续）

材料	电位/V	材料	电位/V
锡	−0.25	镍（钝化态）	+0.05
黄铜（40%Zn）	−0.20	Incnel（11%～15%Cr，1%Mn，1%Fe）	+0.08
锰青铜（5%Mn）	−0.20		
镍（活化态）	−0.12	Cr17（钝化态）	+0.10
黄铜（30%Zn）	−0.11	Cr19-Ni9（钝化态）	+0.17
青铜（5%～10%Al）	−0.10	Hastelloy（20%Mo，18%Cr，6%W，7%Fe）	+0.17
铜锌合金（5%～10%Zn）	−0.10		
铜	−0.08	Monel	+0.17
铜镍合金（30%Ni）	−0.02	银	+0.12～0.2
石墨	+0.02～0.3	钛	+0.15～0.2
Cr13（钝化态）	+0.03	铂	+0.40

无论是电位序还是电偶序都只能反应腐蚀的倾向性，而不能表示实际的腐蚀速率。有时候，某些材料在具体介质中双方电位还可以发生逆转。例如，铝和镁在中性 NaCl 介质中接触，开始时，铝比镁电位正，镁作为阳极溶解加速。过一段时间后，由于镁的溶解而使介质变为碱性，这时电位发生逆转，铝变成了阳极。所以，电位序和电偶序均具有一定的局限性。

在电偶序中通常只列出金属稳定电位的相对关系，而很少列出具体金属的稳定电位数值。其主要原因是实际腐蚀介质变化很大，如海洋环境中海水的温度、pH 值、成分及流速都很不稳定，测得的电势值波动范围大，数据重现性差，加上测试方法的差异，数据差别较大，因此只能提供一种经验性数据，但表 3-5 中的上下关系却可以定性地比较出金属的腐蚀倾向。

电偶序数据也可作为其他环境中研究电偶效应的参考依据。电偶的实际电位差是产生电偶腐蚀的必要条件，但它不能决定腐蚀电偶的效率，因为确定腐蚀电偶的效率还需知道极化性能以及腐蚀行为的特性等。

3.4.3 电偶腐蚀电流及电偶腐蚀效应

电偶腐蚀的推动力是电位差，由电化学腐蚀动力学可知，两金属耦合后的腐蚀电流强度与电位差、极化率及欧姆电阻有关。电偶腐蚀速率与电偶电流成正比，可以表示成

$$I=\frac{E_c-E_a}{\dfrac{P_c}{S_c}+\dfrac{P_a}{S_a}+R} \tag{3-10}$$

式中，I 为电偶电流；E_c、E_a 分别为阴、阳极金属偶接前的稳定电位(腐蚀电位)；P_c、P_a 分别为阴、阳极金属的极化率；S_c、S_a 分别为阴、阳极金属的面积；R 为欧姆电阻(包括溶液电阻和接触电阻)。

由式(3-10)可知：接触电位差越大，金属腐蚀越严重，因为电偶腐蚀的推动力越大。电偶电流随电位差的增大和极化率、欧姆电阻的减小而增大，从而使阳极金属腐蚀速率加大，阴极金属腐蚀速率降低。

人们把A、B两种金属偶接后，阳极金属A的腐蚀电流i'_A/与未耦合时该金属的自腐蚀电流i_A之比γ称为电偶腐蚀效应，即

$$\gamma=\frac{i'_A}{i_A}=\frac{i+|i_B|}{i_A}\approx\frac{i}{i_A} \tag{3-11}$$

式中，i为电偶电流；$|i_B|$为阴极自腐蚀电流，在阴极没有达到完全阴极保护时是存在的，但考虑电偶中阳极腐蚀时，通常它可以忽略不计。

式(3-11)表示偶接后，阳极金属溶解速率增加的倍数。γ越大，则电偶腐蚀越严重。

相应地，对于电位较高的金属B，在与腐蚀电位较低的金属A偶接后，由于阴极极化电流流过这一金属，电极电位将向负方向移动，偶接后阴极溶解电流将减小。这种由于同腐蚀电位较低的金属偶接而使腐蚀速率降低的效应，称为阴极保护效应。

3.4.4 影响电偶腐蚀的因素

除了不同材料的起始电位差因素外，影响电偶腐蚀的因素还有以下几点。

1. 面积效应

电偶腐蚀率与阴、阳极的面积比有关。通常，增加阳极面积可以降低腐蚀率。腐蚀电化学原理表明小阳极和大阴极构成的电偶腐蚀最危险，随着阴极对阳极面积比值的增加，阳极的腐蚀速率急剧增加(图3.7)。

浸入海水中的大铜板上带有铁铆钉试件，铁铆钉将受到严重腐蚀，如图3.8(a)所示，有实验表明铆接铜板的铁铆钉在海水中浸泡15个月后，就完全被腐蚀破坏了；反之，大阳极和小阴极的连接，则危险性较小。例如，大铁板上带有铜铆钉，电偶效应就大大降低了，如图3.8(b)所示，此条件下实验表明15个月后钢板虽然有些腐蚀，但和铜铆钉的联结仍然很牢固。所以应该避免大阴极小阳极的构件连接。

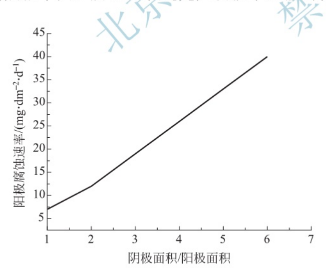
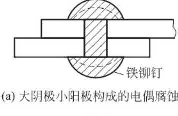
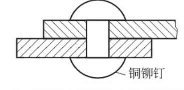


图3.7 阳极腐蚀速率与阴、阳极面积比的关系



(a) 大阴极小阳极构成的电偶腐蚀



(b) 大阳极小阴极构成的电偶腐蚀

图3.8 不同阴阳极面积比的电偶腐蚀示意

2. 环境因素

对电偶腐蚀来说，环境因素的影响很大。通常，在一定的环境中耐蚀性较低的金属是电偶的阳极。但有时在不同的环境中同一电偶的电位会出现逆转，从而改变材料的极性。

1）介质的组成

同一对电偶在不同的介质中电位会出现逆转。例如，Sn 和 Fe，在水中，Sn 为阴极，但在大多数有机酸中，Sn 对 Fe 来讲又变为阳极。

2）温度

钢和锌耦合后在一些水溶液中锌被腐蚀，钢得到了保护。若水温较高(80℃以上)时，电偶的极性就会逆转，钢成为阳极而被腐蚀。

3）溶液 pH 值

镁和铝耦合后在中性或微酸性氯化钠溶液中，镁呈阳极性，可是随着镁的不断溶解，溶液变碱性，铝反而成为阳极了。

4）搅拌

搅拌可使向阴极供氧的速率加快，加速电偶腐蚀。此外，搅拌还能改变溶液的充气状况、金属的表面状态以及电偶的极性。例如，在充气不良的静止海水中，不锈钢处于活化状态，在与铜组成的电偶中，不锈钢为阳极，而在充气良好的流动海水中，不锈钢处于钝化状态，在与铜组成的电偶中，不锈钢为阴极。

3. 溶液电阻的影响

在金属电偶腐蚀的实例中很容易从连接处附近的局部侵蚀来识别电偶腐蚀效应。这是因为在电偶腐蚀中阳极金属的腐蚀电流分布不均匀，在连接处由电偶效应所引起的加速腐蚀最大，距离接合部位越远，腐蚀也越小。此外，介质的电导率也会影响电偶腐蚀率。例如，电导率较高的海水，会使活泼金属的受侵面扩大(扩展到离接触点较远处)，进而降低侵蚀的严重性。但在软水或大气中，侵蚀集中在接触点附近，侵蚀严重，危险性大。

3.4.5 电偶腐蚀的控制措施

防止电偶腐蚀的控制措施如下：

(1) 实际结构设计中尽可能使相互接触的金属间电位差达到最小值。因此，在选材方面应尽量避免异种材料或合金相互接触，若不可避免，应尽量选用电偶序接近的材料。经验认为，电位差小于 50mV 时电偶效应通常可以忽略不计。

(2) 尽量避免大阴极、小阳极面积比的组合。螺钉、螺母、焊接点等通常采用比基体稍稳定的材料，以使被固接的基体材料呈阳极性，避免强烈的电偶效应。

(3) 在生产过程中不要把不同金属的零件堆放在一起，在任何情况下有色金属零件都不能和黑色金属零件堆放在一起，以免引起锈蚀。

(4) 不同的金属部件之间应采取绝缘措施。

(5) 采用适当的涂层或金属涂、镀层进行保护。涂刷涂料不仅应该涂在阴极性金属上，也应该把阳极性金属一起涂覆起来。

(6) 隔绝或消除阴极去极化剂(如溶解氧和 H^+ 离子)，也是防止电偶腐蚀的有效办法，因为这些物质是腐蚀体系中进行阴极反应所不可缺少的。所以在封闭系统或条件允许的情况下，如当钢和铜接触用于封闭的热水系统时，加入适当的水溶性缓蚀剂，也可以较好地防止电偶腐蚀。

(7) 采用电化学保护方法，即使用外加电源对整个装置进行阴极保护，或安装电极电位比两种耦合金属更负的第三种金属，也可防止电偶腐蚀。

3.5 晶间腐蚀

3.5.1 晶间腐蚀的概念和特点

晶间腐蚀是一种常见的局部腐蚀。腐蚀沿着金属或合金的晶粒边界或它的临近区域进行，使晶粒之间丧失结合力，而晶粒本身腐蚀很轻微，称为晶间腐蚀（intergranular corrosion)，如图3.9所示，图中大的黑色区域是整个晶粒脱落后产生的空洞。

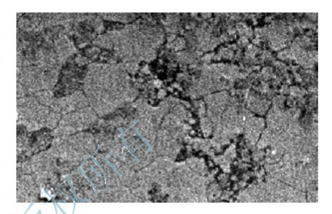


图3.9 锌合金(ZA35)在3.5%NaCl盐雾下晶间腐蚀形貌

晶间腐蚀是一种危害性很大的局部腐蚀，因为材料产生晶间腐蚀后，外观上没有什么明显变化，但强度已完全丧失，常造成设备的突然损坏。此外以晶间腐蚀为起源，在应力和介质的双重作用下，可使不锈钢、铝合金等诱发应力腐蚀断裂，所以，晶间腐蚀有时是应力腐蚀断裂的先导。

3.5.2 晶间腐蚀发生的条件

晶间腐蚀的发生条件包括材料和介质两方面的因素。

1. 材料因素

金属或合金本身晶界物质的物理化学状态与晶粒不同。晶界能量高，刃型位错和空位聚集于晶界，溶质原子、杂质原子也容易在晶界偏析，产生晶界吸附，因而使晶界原子排列混乱且疏松，此外，晶界还是新相形成的最佳场所。上述这些均造成晶粒和晶界在电化学上的不均匀性，产生形成腐蚀微电池的物质条件。

2. 环境因素

晶粒和晶界的平衡电位不同，极化性能(包括阳极和阴极)不同，晶粒和晶界的这些差异，在特定的环境介质中形成腐蚀电池，晶界为阳极，晶粒为阴极。由于晶界相对于晶粒面积小，构成“大阴极-小阳极”，使得晶粒和晶界具有不同的腐蚀速率，晶界溶解的电流密度远远高于晶粒溶解的电流密度。

3.5.3 晶间腐蚀的机理

晶间腐蚀发生的机理，主要有溶质贫化机理、杂质偏聚吸附机理等。

1. 贫化理论

溶质贫化理论是目前普遍接受的理论。“贫化”是个总称，对不锈钢和铬、镍合金是贫铬论，对铅铜合金是贫铜论(表3-6)。现以奥氏体不锈钢为例介绍晶间腐蚀的贫化理论。

表 3-6　产生晶间腐蚀的合金、析出相及贫化元素

合　　金	析出相	贫化元素	合　　金	析出相	贫化元素
奥氏体不锈钢	$Cr_{23}C_6$	Cr	铜锌合金	CuZn	Zn
镍钼合金	Ni_7Mo_5	Mo	铝铜合金	$CuAl_2$	Cu
铝镁合金	$MgZn_2$，Mg_5Al_8	Mg	锌铝锰合金	$MnAl_6$	Al

常用的奥氏体不锈钢，在氧化性或弱氧化性介质中(如充气的 NaCl 溶液)之所以产生晶间腐蚀，是由于加热冷却不当引起的，当奥氏体不锈钢加热后，在 45～850℃温度区间缓慢冷却或停留，就会产生晶间腐蚀敏感性。所以，把出现晶间腐蚀敏感性的温度称为敏化温度。把在一定敏化温度下加热一定时间的热处理称为敏化处理。例如，1Cr18Ni9 不锈钢最敏感温度为 650～700℃，产生晶间腐蚀倾向所需要的最短时间为 1～2h。

Ni-Cr 奥氏体不锈钢材料通常均是经过固溶处理，即把钢加热到 1050℃(保温 2h)后进行淬火，目的是获得均相固溶体。奥氏体中含有少量碳，碳在奥氏体中的固溶度随温度的下降而减少。例如，1Cr18Ni9 奥氏体不锈钢，在 1050℃时，碳的固溶度约为 0.2%，在 500～700℃时，约为 0.02%。所以经固溶处理的钢，碳是过饱和的，当钢在 450～850℃范围缓慢经过或停留时，便会在晶界上析出 $Cr_{23}C_6$ 型碳化物，由于这种碳化物的含铬量比奥氏体基体的含铬量高得多，它的析出自然消耗了晶界附近大量的铬，而消耗的铬不能及时通过扩散得到补充。因为铬的扩散速度很慢，结果使晶界附近的铬含量低于钝化所必需的极限量(12%)，形成贫铬区，其宽度约为 10μm(图 3.10)。当处于适宜的介质条件下，晶界区域电位下降，钝态遭到破坏，而晶粒本身仍维持钝态，电位较高，晶粒与晶界构成活态-钝态微电池，且具有大阴极-小阳极的面积比，导致晶界区的腐蚀。

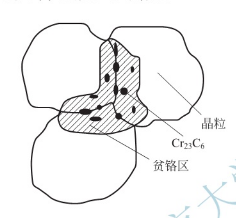


图 3.10　不锈钢晶界上碳化物析出示意

对于铁素体不锈钢的晶间腐蚀也可用贫化理论来解释，自 900℃以上高温区快速冷却(如淬火或空冷)，就能产生晶间腐蚀倾向，即使含 C(或 N)很低的不锈钢也难免产生晶间腐蚀倾向，而在 700～800℃重新加热可消除。可见，铁素体不锈钢与奥氏体不锈钢产生晶间腐蚀倾向的条件是不同的，但机理是一样的，都是由于晶界上析出铬的碳、氮化物的结果。C 或 N 在铁素体不锈钢中的固溶度比奥氏体不锈钢中还少得多，而且铬原子在铁素体中的扩散速度比奥氏体中大两个数量级，所以即使自高温快速冷却，铬的碳或氮化物仍能在晶界析出，铁素体不锈钢产生晶间腐蚀倾向的碳化物主要为$(Cr, Fe)_7C_3$ 型。当进行较慢冷却或中温退火时，由于铬向晶界扩散而消除了贫铬区。

2. 杂质偏聚吸附机理

超低碳奥氏体不锈钢在强氧化性介质(如浓硝酸)中也能产生晶间腐蚀，但与在氧化或弱氧化性介质中的腐蚀不同，观察分析表明，晶间腐蚀常在经过固溶处理的钢上发生，经过敏化处理的钢则不易发生。这种腐蚀现象不能用贫铬机理来解释。

当固溶体中含有的杂质 P 达到 0.01%，或杂质 Si 达到 0.1%时，它们会偏聚在晶界上。这些杂质在强氧化性介质作用下便发生溶解，导致晶间腐蚀。例如，Amigo 等报道了

Si 含量对不锈钢在强氧化性介质中晶间腐蚀的影响，当 Si 含量达到 1.0%时，影响达到峰值(图 3.11)。而钢在经敏化处理时，由于 C 可以和 P 生成$(MP)_{23}C_6$，或由于 C 的首先偏析限制 P 向晶界扩散，这两种情况都会防止或减轻杂质在晶界上偏析，结果消除或减弱钢对晶间腐蚀的敏感性。

上述两种解释晶间腐蚀机理的理论各适用于一定合金的组织状态和一定的介质，不是互相排斥而是互相补充的。但应该看到，最常见的晶间腐蚀多数是在弱氧化或氧化性介质中发生的，因而对绝大多数的晶间腐蚀都可以用贫化理论来解释，尤其是对不锈钢。引起常用奥氏体不锈钢晶间腐蚀的介质，主要有两类：一类是氧化性或弱氧化性介质，如充气的海水，$MgCl_2$ 溶液等；另一类是强氧化性介质，如浓硝酸，$Na_2Cr_2O_7$ 溶液等。其中以前者较为普遍，腐蚀也较为严重。

3. 阳极相理论(晶界 σ 相析出理论)

奥氏体不锈钢晶间腐蚀的贫铬理论指出，晶界析出碳化物中的碳来源是不锈钢中的碳。随着冶炼工艺的进步，人们已经能够大量生产低碳甚至超低碳的不锈钢，因而，由于碳化物析出引起的晶间腐蚀大为减少。但是，当超低碳不锈钢，特别是含 Cr、Mo 量高的不锈钢在 650～850℃加热时，处于强氧化性介质中仍会发生晶间腐蚀。

在这种情况下发生晶间腐蚀是因为在晶界形成了由 FeCr 或 MoFe 金属间化合物组成的 σ 相，在过钝化条件下，σ 相发生了严重的选择性溶解。σ 相作为金属间化合物，这种晶间腐蚀只能用 65%的浓 HNO_3 才能检验出来。有人测定了 σ 相的阳极极化曲线，如图 3.12 所示，与奥氏体 γ 相的极化曲线相比，在过钝化电位区间，将发生 σ 相的选择溶解，其阳极活性电流急剧增大。此外，关于晶间腐蚀的机理还有应力论等。

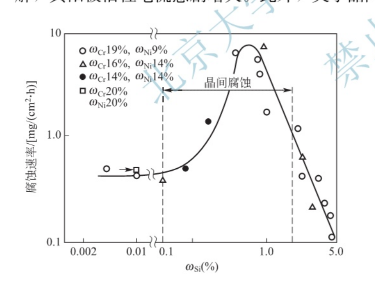


图 3.11 Si 对 14Cr－14Ni 钢在 $5mol \cdot L^{-1} HNO_3$ + $4g \cdot L^{-1} Cr^{6+}$ 溶液中腐蚀速率的影响

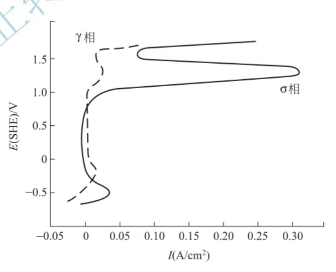


图 3.12 不锈钢中 γ 相及 σ 相的阳极极化曲线

3.5.4 影响晶间腐蚀的因素

1. 热处理温度与时间的影响——TTS 曲线

在能够产生晶间腐蚀的电位区间，金属能否产生晶间腐蚀，以及腐蚀程度如何，均是由金属的热处理温度对晶间腐蚀的敏感性所决定的。



产生晶间腐蚀倾向与加热温度和时间范围的曲线，称为温度-时间-敏化(temperature-time-sensitivity，TTS)曲线。1Cr18Ni9 钢晶界沉淀与晶间腐蚀的关系如图 3.13 所示。在曲线所包围的范围内为晶间腐蚀倾向区，其外部为非晶间腐蚀倾向区，可见，晶间腐蚀与碳化物的析出有关，但二者发生的温度和加热范围并不一致。在较低温度下，二者符合很好；在高温下(大于 750℃)，析出的碳化物是孤立的颗粒，高温下 Cr 也容易扩散，所以并不产生晶间腐蚀倾向；在 600～700℃的温度范围内，易析出连续的、网状的 $Cr_{23}C_6$ 型碳化物，晶间腐蚀倾向最为严重；温度低于 600℃时，Cr 和 C 的扩散速度随温度降低而变慢，需要更长的时间才能产生碳化物析出；温度低于 450℃时，就难以产生晶间腐蚀。

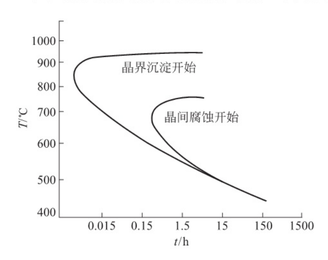


图 3.13　1Cr18Ni9 钢晶界沉淀与晶间腐蚀的关系(不锈钢含 0.05%C，经 1250℃固溶处理)

TTS 曲线是十分有用的研究晶间腐蚀的实验曲线，它可以表示出产生晶间腐蚀倾向的加热温度与时间的范围，可以比较各种影响因素对晶间腐蚀倾向的作用性质与范围，还可以为采取适当的防止腐蚀措施提供依据。

2. 合金成分的影响

在不锈钢中，除了主要成分 Cr、Ni、C 外，还含有 Mo、Ti、Nb 等合金元素。它们对晶间腐蚀的作用如下。

(1) 碳：奥氏体不锈钢中含碳量越高，碳向晶界扩散的倾向越大，晶界碳浓度越高，形成碳化物的量越大，晶间腐蚀倾向越严重，导致晶间腐蚀的碳的临界浓度为 0.02%(质量分数)。钢中碳含量不仅影响晶间腐蚀的最大深度，而且随含碳量增加，碳化物析出的温度范围加大，开始析出碳化物的时间变短。

(2) 铬：铬能提高不锈钢耐晶间腐蚀的稳定性。当铬含量较高时，可降低碳的活度，允许增加钢中含碳量。例如，当不锈钢中铬的质量分数从 18%提高到 22%时，碳的质量分数允许从 0.02%增加到 0.06%。

(3) 镍：镍可以增加不锈钢晶间腐蚀敏感性。由于镍是非碳化物形成元素，含镍量提高，会提高碳的活度，降低碳在奥氏体钢中的溶解度，促进碳的扩散及碳化物的析出。同为非碳化物形成元素，硅也有类似的作用。

(4) 钛、铌：钛、铌都是强碳化物形成元素，它们同碳的亲和力大于铬与碳的亲和力，能先于碳化铬形成之前与碳结合，高温时能形成稳定的碳化物 TiC 及 NbC，减少了碳在回火时的析出，从而防止了铬的贫化，降低了不锈钢晶间腐蚀倾向。

3.5.5　不锈钢焊接头的晶间腐蚀

不锈钢设备在制造过程中，焊接工艺通常是不可避免的，但它在焊接时，相当于对焊接热影响区的母材再进行一次加热，冷却过程中会存在奥氏体不锈钢发生的晶间腐蚀的敏化温度区间，所以在熔合线附近会引起碳化物的析出，导致严重的晶间腐蚀。根据钢的种

类、腐蚀部位及形貌，可将焊接接头的晶间腐蚀分为焊缝腐蚀和刀线腐蚀。

1. 焊缝腐蚀

经过固溶处理的奥氏体不锈钢，经受焊接后，在使用过程中，在母材板上离焊缝有一定距离的两条带上(以焊缝为对称线)的晶间腐蚀称为焊缝腐蚀。

焊缝腐蚀是由于这两条带上经受了敏化加热的缘故，即该处金属有一段时间处于敏化温度范围之内，从而引起铬的碳化物析出，发生晶间腐蚀。

2. 刀线腐蚀

加有 Ti、Nb 并进行稳定化处理的奥氏体不锈钢在焊接后，在临近焊缝的金属窄带上会遭受晶间腐蚀，它是不锈钢焊接部分晶间腐蚀的一种形态，由于它的外形如刀口，故称为刀线腐蚀。

刀线腐蚀是由于焊接时，临近焊缝处与熔融金属相接触，温度高达 950～1400℃，钢中的碳化物($M_{23}C_6$、TiC 及 NbC)全部溶解，在二次加热时(如双面焊接、焊接后消除应力退火)，碳化物又沿晶界析出造成的。

刀线腐蚀和焊缝腐蚀相似，都是由于晶间腐蚀引起的，并都与焊接有关。二者的不同在于：刀线腐蚀发生在紧邻焊缝的母材的窄带内，而焊缝腐蚀区通常是在母材板上离焊缝有一定距离的一条带上；刀线腐蚀发生于稳定化处理的不锈钢中，焊缝腐蚀发生于经固溶处理的不锈钢中，金属的热经历不同。

避免刀线腐蚀的方法是对焊接后的整个结构加热到约 1060℃，使碳化铬溶解，从而析出碳化铌或碳化钛。

3.5.6 晶间腐蚀控制措施

根据晶间腐蚀的机理，可采用下列措施防止晶间腐蚀。

1. 采用超低碳不锈钢

实践证明，如果奥氏体不锈钢中碳含量低于 0.03%时，即使钢在 700℃时长时间退火，对晶间腐蚀也不会产生敏感性。碳含量在 0.002%以下的钢称为超低碳不锈钢，可以有效减少碳化物析出造成的晶间腐蚀，但这种钢的冶炼成本较高。

2. 加入固定碳的元素，进行稳定化处理

加入一些强碳化物形成元素，如钛和铌，它们和碳的亲和力大，能与碳首先生成稳定的钛、铌碳化物，而且这些碳化物的固溶度又比 $Cr_{23}C_6$ 小得多。在固溶温度下几乎不溶于奥氏体中，经过敏化温度区时，$Cr_{23}C_6$ 不致于大量在晶界析出，在很大程度上消除了奥氏体不锈钢产生晶间腐蚀的倾向。铌和钛的加入量，应控制在碳含量的 5～10 倍。为了使材料达到最大的稳定度，还需进行稳定化处理。所谓稳定化处理，就是将材料加热到一定温度，使其生成稳定的化合物，以避免不希望的新相析出。对于奥氏体不锈钢的稳定化处理是在常规固溶处理后，还要在 850～900℃保温 1～4h，然后空冷至室温，以充分生成 TiC 及 NbC。

3. 采用适当的热处理

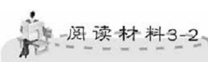
含碳量较高(0.06%～0.08%)的奥氏体不锈钢，需要进行固溶处理：加热至 1050～

1100℃，使析出的 $Cr_{23}C_6$ 重新溶解，然后淬火防止其再次析出。对铁素体不锈钢如 1Cr17，在 700～800℃进行退火处理。对含钛、铌的不锈钢要进行稳定化处理。

4. 采用双相钢

奥氏体不锈钢易于加工，但易发生晶间腐蚀，铁素体钢具有良好的耐晶间腐蚀性，但加工性能差。若用奥氏体-铁素体双相钢，就可取长补短，解决晶间腐蚀问题，它是目前抗晶间腐蚀的优良钢种。

此外，适当的冷加工也是一种控制晶间腐蚀的方法，但存在争议。



高强度锌合金(ZA 系)晶间腐蚀行为研究现状

为改善 ZA 系锌合金的强度、韧性和耐磨性，常向合金中加入合金元素。例如 Ti、B 能提高塑性，但强度下降。Si、Ni、Cr 能提高强度，但塑性下降。Co 和 Mn 有提高塑性和强度的作用。在 Zn－27%Al 合金中加入一定量的 Sr、Li 和 Sb，可使合金的底缩缺陷得以消除，Li 还可改善力学性能。在 ZA 合金中加入 2%～8%Si，可以大大改善合金的耐磨性，而且长期时效下的尺寸稳定性也得以提高。合金元素的加入对加强 ZA 系合金耐蚀性也会产生影响。

张小鸽研究了不同组成的锌铝合金在水蒸气或 95℃热水中的晶间腐蚀速率，结果表明：在浓度范围 0.03%～50%铝之间观察到有晶间腐蚀发生，在大约 0.2%铝时晶间腐蚀最严重；当铝的浓度高于 0.03%时，铝沉积在晶界上，使晶界的腐蚀速率增加；低于 0.03%铝不发生晶间腐蚀。由于晶间腐蚀的结果，锌合金的强度大大降低，0.05%铝以上的锌合金在 95℃的水蒸气中暴置 10 天后，实际上就没有机械强度留下了。Ni 和 Mn 可提高锌铝合金的耐磨性和高温性能，Zn－22%Al 合金中加入 Mn 和 Bi 可提高合金的耐蚀性。Cu 在小于 2.0%范围内能改善合金的耐蚀性，含量过高时，恶化合金的耐蚀性。杂质元素 Sb 使 ZA27 合金的电化学性质发生改变，Sb－Al－Zn 三元针状化合物和 α 相电位偏高成为阳极，η 相形成新的阴极，从而导致合金的溶解，且随其含量的增加，合金的腐蚀性能进一步被恶化，Sb 含量应控制在 0.2%以内。刘彧等人通过试验研究了 ZA27 合金的耐蚀性，研究表明 ZA27 中加入适量 Cu、Mg 和 RE(Ce)并进行合理的热处理，能明显改善合金的耐腐蚀性能，并指出，ZA27 合金的腐蚀主要是电化学腐蚀过程，是晶间腐蚀和其他部位富 Zn 区选择性腐蚀共同作用的结果。

在 ZA27 中加入 Ce 和 Ti，由于能细化晶粒，缩小了二次枝晶臂间距，稀土化合物析出在晶界上，改变了晶间电极电位，从而有效地提高了 ZA 合金的抗晶间腐蚀能力，基本抑制了老化现象。微量元素(Ce 或 La)的加入对合金性能有明显改善，主要表现在：首先，能有效地细化晶粒；其次，能中和有害元素(Fe、Pb、Sn 等)对合金的腐蚀影响，改善晶界状态；再次，能明显提高 α 相的电极电位(主要元素标准电极电位：Al 为 －1.703；Zn 为－0.763；Cu 为 0.337；Mg 为－2.37；Ce 为 2.483)。因此，微量稀土元素的加入，能使合金的耐蚀性得到明显提高。然而，当微量元素的含量过高时会形成稀土复合相偏聚于晶界，虽对耐腐蚀性影响不大，但不利于力学性能的改善，所以稀土元素一般加入量为 0.07wt%～0.3wt%。

组织向平衡状态转变的过程是自由能降低的过程。热处理(固溶及时效)一般影响晶间腐蚀，因为其影响到晶界的量和晶界偏析的程度。施忠良研究合金元素 Mg 和 Cu 及时效处理时间对 ZA27 合金的组织和腐蚀特性的影响，发现元素 Mg、Cu 和时效处理时间对合金的组织转变有较大影响，Mg 抑制 α 和 β 的固相转变，而 Cu 促进 α 和 β 相的固态转变，从而影响合金的腐蚀特性。随时效时间的延长组织逐渐向平衡状态转变，η 相会明显增加并粗化。这对耐蚀性能作用不大，而力学性能会下降。所以 250℃ 最佳时效时间为 2h，ZA27CuMgRE 合金经细化强化处理后，耐蚀性明显提高。主要是达到了晶粒细化并均匀化。360℃保温 6h 液氮淬火处理，基本上获得了亚稳的 β 单相组织，因此腐蚀微电池不易产生，耐蚀性得到较大提高。所以，就其合金的组织状态而言，细小均匀的单相组织和稳定的多相组织都有利于改善合金耐蚀性。

资料来源：刘敬福．合金化和组织对 Zn 合金腐蚀影响的研究进展．热加工工艺．2010(10)．

3.6 选择性腐蚀

3.6.1 选择性腐蚀的概念和特点

选择性腐蚀，是在合金的某些特定部位有选择性地发生的腐蚀。或者说，腐蚀是从一种固溶体合金表面除去其中某种元素或某一相，其中电势较低的金属或相发生优先溶解而被破坏。最典型的例子是黄铜脱锌和铸铁的石墨化腐蚀，其他合金体系在酸溶液或其他典型介质中，也会发生选择性腐蚀。如双相结构的铝黄铜，这类腐蚀敏感性更大，当介质中含有少量 Cl^- 离子时，就会在合金的缝隙中产生强烈的脱铝腐蚀。容易发生选择性腐蚀的某些合金-介质体系见表 3-7。

表 3-7 易发生选择性腐蚀的某些合金-介质体系

合金	介质条件	脱除元素	合金	介质条件	脱除元素
黄铜	多种水溶液	Zn	铝锂合金	氯化物溶液、海水	Li
铝青铜	氢氟酸、含氯离子酸	Al	灰口铸铁	多种水、土壤	Fe
硅青铜	高温蒸汽和酸性物质	Si	高镍合金	熔融盐	Cr、Fe、W、Mo
铝黄铜	含氯离子的酸	Al			
锡青铜	热盐水或蒸汽	Sn	镍钼合金	高温下的氧	Mo
铜镍合金	海水	Ni	中碳钢、高碳钢	氧化性气氛、高温氢	C
铜金合金	氯化铁	Cu			
蒙乃尔合金	氢氟酸和其他酸	Cu、Ni	铍青铜	卤素气体	Be

3.6.2 黄铜脱锌

1. 黄铜脱锌的特征

黄铜为 Cu-Zn 合金，加入 Zn 可以提高黄铜的强度和耐冲击性能。但随着 Zn 含量的

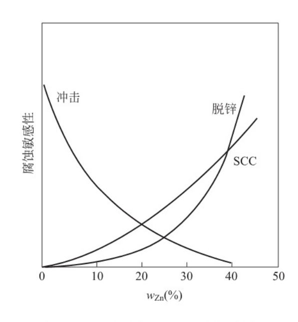


图 3.14　黄铜中 Zn 含量与不同腐蚀敏感性之间的关系

增加，将加剧脱锌腐蚀和应力腐蚀断裂的倾向（图 3.14）。

在水溶液中，锌易被抽取（溶解），而留下多孔的富铜区，导致合金强度大大下降，这种现象叫做脱锌。黄铜脱锌的选择性腐蚀是用海水冷却的黄铜冷凝管破坏的主要形式，腐蚀结果会使黄铜的强度大大下降。

脱锌易于用肉眼判断：脱锌后合金的颜色有显著的变化，即由黄色变为紫红色，但其总尺寸改变不大。脱锌有两种形态：一种是均匀的、层状腐蚀型的，另一种是不均匀的带状或塞状腐蚀。一般说来，锌含量较高的黄铜在酸性介质中易发生均匀或层型脱锌；而锌含量较低的黄铜在一些弱酸性的或中性、碱性介质中易发生带状或塞状脱锌。

黄铜的组织结构和成分是重要的影响因素。黄铜中锌的质量分数越高，其脱锌倾向和腐蚀速率也越大。锌的质量分数小于 15%的黄铜称为红铜，多用于散热器，通常不发生脱锌腐蚀，含锌质量分数高于 15%的黄铜才出现脱锌。含锌质量分数超过 35%（38%～47%）的黄铜，形成（α+β）双相结构，这种混合型的黄铜多用于热交换器，往往会发生局部腐蚀。β 相是以 CuZn 金属间化合物为基体的固溶体，它先被腐蚀，然后脱锌蔓延到 α 基体，因为含铜量较高的 α 相对于含铜量较低的 β 相来说是阴极。

2. 黄铜脱锌的机理

关于黄铜脱锌的机理，尚存争议，目前普遍接受的有两种观点。一种是锌选择性溶解理论，另一种是溶解-沉积理论。其实这两种说法都能解释一些实际脱锌现象，只是二者适用于不同的腐蚀条件而已。一般在稀盐酸中发生锌的选择性溶解，而在浓度较高的盐酸中或在海水中则发生铜重新析出的脱锌破坏。有氧存在，阴极还会进行氧还原反应，加大腐蚀速率。

1）锌选择性溶解理论

锌选择性溶解理论认为合金表层中的锌发生选择性溶解，而合金内部的锌通过空位迅速扩散并继续溶解，结果使表层遗留疏松状态的铜层。但这种说法的理由尚不够充分，因为溶液或离子要通过复杂曲折的空位相当困难，不易使脱锌达到相当深度，或将使脱锌变得极为缓慢。

2）溶解-沉积理论

这种理论得到了大多数人的认可，即黄铜脱锌的三段论：黄铜溶解、锌离子留在溶液中、电势较高的铜离子镀回到原基体上。

阳极反应

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e \tag{3-12}$$

$$Cu \rightarrow Cu^{+} + e \tag{3-13}$$

阴极反应

$$\frac{1}{2}O_2+H_2O+2e \rightarrow 2OH^- \tag{3-14}$$

锌溶解成 Zn^{2+} 留在溶液中，而一价铜离子则与海水中的氯化物发生反应，形成 Cu_2Cl_2。然后分解为 Cu 和 $CuCl_2$，即

$$Cu_2Cl_2 \rightarrow Cu + CuCl_2 \tag{3-15}$$

这里的 Cu^{2+} 的析出电位高于合金的腐蚀电位，能迅速地在靠近溶解位置的合金表面上进行阴极还原，析出铜，即

$$Cu^{2+}+2e \rightarrow Cu \tag{3-16}$$

使铜又回到基体上，但此时为多孔、类似于化学镀铜的组织，黄铜遭到了脱锌破坏。

3. 控制黄铜脱锌的措施

控制黄铜脱锌的措施如下：

(1) 改善环境，如脱氧或阴极保护，但此种措施不经济。

(2) 采用脱锌敏感性较低的合金材料，如采用锌质量分数较低的红铜。这种合金几乎不产生脱锌，但却不耐冲击腐蚀。

(3) 在黄铜中添加抑制脱锌的元素(如 As、P、Sb 等)。少量的 As(质量分数约 0.001%～0.02%)能显著地降低黄铜脱锌。这是由于加入 As 可提高铜重新析出的过电位，一般避免用 P，因为 P 在一些情况下会引起晶间腐蚀倾向。添加抑制脱锌元素的方法对 $(\alpha+\beta)$ 双相黄铜是无效的，但可在 $(\alpha+\beta)$ 双相黄铜中添加 Sn、Al、Fe、Mn 等组分增加其耐蚀性，减小脱锌腐蚀(但不能避免)。例如，海军黄铜能广泛地应用于海洋环境中。

3.6.3 石墨化腐蚀

灰铸铁中的石墨以网状分布在铁素体内，在活性较轻微的环境中(盐水、矿水、含硫酸盐的土壤、极稀的酸性溶液)，会产生石墨化腐蚀。由于铁基体发生了选择性腐蚀而石墨沉积在铸铁的表面，表现如同“石墨”，故称石墨化腐蚀。

这类腐蚀中石墨为阴极，铁素体为阳极。原电池腐蚀的结果形成以铁锈、孔隙和石墨为主的海绵状多孔体，使铸铁强度降低且失去金属性能，可能造成管道破损，引发泄漏、失火甚至爆炸等灾难性事故。

石墨化是一个缓慢的过程，埋在土壤中的灰铸铁最易发生这类腐蚀。若在腐蚀性较强的环境中，由于发生金属的迅速溶解，使铸铁的整个表面趋于均匀性的全面腐蚀，一般不发生石墨化腐蚀。此外，若不存在与残余物连在一起的石墨网状结构，或不含游离碳的铸铁也不会发生石墨化腐蚀，如球墨铸铁、白口铸铁就不会发生石墨化腐蚀。

3.7 应力腐蚀断裂

许多工程材料在实际使用过程中，常常受到应力和腐蚀介质共同作用，在远低于屈服强度的条件下发生突然的、更为严重的腐蚀破坏、这种现象称为应力腐蚀。

应力状态是多种多样的，有静止的或交变的，内在的或外加的。应力通常可分为拉伸应力、交变应力、摩擦力、振动力等。不同状态的应力与介质作用造成的腐蚀形态也各有

特点。工程构件的腐蚀-机械破坏可分为应力腐蚀断裂、腐蚀疲劳、腐蚀磨损等。在这些腐蚀破坏中，最主要的是应力腐蚀断裂。它可能是应力尖端阳极溶解所造成的，也可能是阴极过程放出的氢原子或环境中的氢原子进入金属基体造成的，也可能是二者共同作用的结果。应力腐蚀断裂包括氢致开裂，为了说明氢的作用，将应力腐蚀与氢脆区分开来，从应力腐蚀断裂、氢损伤以及腐蚀疲劳三个方面讨论应力与介质共同作用下材料的应力腐蚀问题。本节重点介绍应力腐蚀断裂。

3.7.1 应力腐蚀断裂的概念

应力腐蚀断裂是指金属或合金材料在拉应力和腐蚀介质的协同作用下产生的断裂现象。腐蚀和拉应力是相互促进的，不是简单叠加，两者缺一不可。应力腐蚀断裂在文献中简称应力腐蚀，国外文献称为 SCC(stress corrosion cracking)。

SCC 是危害性最大的腐蚀形式之一，具有悠久的历史。19 世纪后期，人们发现黄铜弹壳在储存过程中发生开裂(季裂)，19 世纪末期，人们发现铆接的蒸汽机车的锅炉的爆炸是由于“碱脆”，含铜及银的金合金冷拔丝在三氯化铁水溶液中的失效属于 SCC。20 世纪 20 年代以来，人们相继发现铝合金在潮湿大气中发生 SCC，奥氏体不锈钢在热氯化物水溶液中发生 SCC，航空技术中钛合金在各类介质中发生 SCC 等。人们称 SCC 为“灾难性腐蚀”，是因为该腐蚀造成的后果严重。例如，它能导致轮船和桥梁的断裂、锅炉和液化石油气罐的爆炸，以致飞机坠毁，反应堆破损等危害，带来巨大的经济损失。因此在满足新兴工业对材料要求的同时，必须考虑 SCC 对设备安全的威胁。由于 SCC 广泛涉及国防、化工、电力、石油、宇航、海洋开发、原子能等部门，所以它是近年来在腐蚀领域中研究的最多的课题之一。

3.7.2 SCC 的发生条件和特征

发生 SCC 必须同时具备下列 3 项条件：特定的合金成分结构(敏感材料)、拉应力以及特定的腐蚀介质。对于某一特定材料而言，不存在拉应力时，单纯的腐蚀作用不会产生这类腐蚀，单纯的拉应力作用也不会产生这类腐蚀。具体来说，SCC 具有下列一些特征。

(1) 发生 SCC 的材料主要是合金，纯金属不发生，但即使合金元素非常微量也能引起开裂。如纯度达 99.99%的纯铁在硝酸盐溶液中很难开裂，但当碳钢含有 0.04%碳时，在硝酸盐溶液中就能引起破裂；纯度达 99.999%的铜在含氨介质中不会发生 SCC，但当含有 0.04%磷或 0.01%锑时，在含氨介质中就发生破裂。可以说，合金比纯金属更容易发生 SCC。

(2) 特定金属及合金只有在特定的环境中发生 SCC，即只对某些特定的介质敏感。根据统计，一些合金发生应力腐蚀破裂的介质环境，见表 3-8。

表 3-8 常用合金易产生 SCC 的环境

合金	环境
低碳钢	NaOH 水溶液、NaOH
低合金钢	NO_3^- 水溶液、HCN 水溶液、H_2S 水溶液、Na_3PO_4 水溶液、醋酸水溶液、NH_4CNS 水溶液、氨(水<0.2%)、碳酸盐和重碳酸盐溶液、湿的 $CO-CO_2$-空气、海洋大气、工业大气、浓硝酸、硝酸和硫酸的混合酸
高强度钢	蒸馏水、湿大气、H_2S、Cl^-

（续）

合金	环境
奥氏体不锈钢	Cl^-、海水、二氯乙烷、湿的氯化镁绝缘物、F^-、Br^-、$NaOH-H_2S$ 水溶液、$NaCl-H_2O_2$ 水溶液、连多硫酸（$H_2S_{(n)}O_6$，$n=2\sim5$）、高温高压含氧高纯水、H_2S、含氯化物的冷凝水汽
铜合金：Cu－Zn、Cu－Sn、Cu－Zn－Sn、Cu－Zn－NiCu－Sn－P Cu－P、Cu－As、u－Sb Cu－Au	NH_3 气及溶液
	浓 NH_4OH 溶液、空气
	含 NH_3 湿大气
	NH_4OH、$FeCl_3$、HNO_3 溶液
铝合金：Al－Cu－Mg、Al－Mg－Zn、Al－Cu－Mg－Mn、Al－Zn－Mg－Mn（Cu）Al－Zn－Cu	海水
	NaCl、$NaCl^-H_2O_2$ 水溶液
	NaCl、$NaCl^-H_2O_2$ 水溶液、KCl、$MgCl_2$ 溶液
镁合金：Mg－Al Mg－Al－Zn－Mn	HNO_3、NaOH、HF 溶液、蒸馏水
	$NaCl^-H_2O_2$ 水溶液、海滨大气、$NaCl^-K_2CrO_4$ 溶液、水、SO_2-CO_2－湿空气
金合金：Au－Cu－Ag Au－Cu	$KMnO_4$、$FeCl_2$
	HNO_3+HCl、HNO_3、$FeCl_3$、NH_4OH 溶液
钛及钛合金	红烟硝酸、N_2O_4（含 O_2，不含 NO，24～74℃）、HCl、Cl^- 水溶液、固体氯化物（>290℃）、海水、CCl_4、甲醇、甲醇蒸气、三氯乙烯、有机酸

(3) 只有拉应力能引起 SCC，拉应力越大，断裂时间越短，宏观上破裂方向与拉应力垂直。压应力不发生应力腐蚀。拉应力可能有以下几个来源：

① 合金零部件、构件在冷加工、锻造、焊接、热处理、装配过程中产生的残余应力。

② 工作状态下材料承受的外加载荷造成的工作应力。

③ 裂纹内腐蚀产物体积效应(腐蚀产物的体积往往大于其金属的体积)所造成的楔入应力等。

(4) 材料和环境的交互作用反映在电位上。R. W. Staehle 总结奥氏体不锈钢在各种环境下的 SCC 后提出：SCC 发生有 3 个易产生破裂的电位区间，称为敏感电位区(图 3.15)。即活化-阴极保护过渡区(区域 1)、活化-钝化过渡区(区域 2)及钝化-过钝化电位区(区域 3)。上述 3 个电位过渡区都是钝化膜不稳定的区域，在这些电位下易使合金表面的活性点产生溶解破坏，在拉应力与腐蚀介质中易诱发 SCC，其中最容易发生在活化-钝化过渡区和钝化-过钝化电位区。

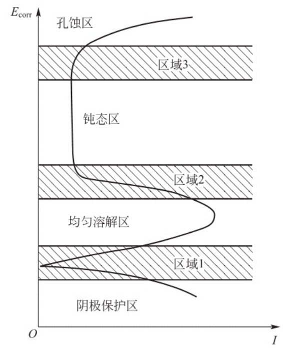


图 3.15　发生 SCC 的敏感电位区

(5) SCC 是材料在拉应力和环境共同作用下经过一段时间产生裂纹，然后裂纹逐渐扩展，达到临界尺寸，裂纹尖端的应力强度达到材料的断裂韧性而发生的失稳断裂。可见，材料发生 SCC

通常有一个潜伏期(可能很短，也可能几年或更长时间)。这种滞后断裂过程一般分 3 个阶段，即裂纹的孕育期、裂纹扩展期和裂纹失稳的纯力学的快速断裂期。

① 孕育期。导致应力集中的裂纹萌生阶段，又称为诱导期，约占整个时间的 90%。

② 裂纹扩展期。由裂纹源或蚀孔直至发展到临界尺寸所经历的时间。

③ 快速断裂期。裂纹达到临界尺寸后，材料在纯力学作用下的失稳断裂阶段。

后两个阶段时间短，约占整个时间的 10%。在大多数系统中，存在 SCC 的临界应力强度因子，低于这一临界值，则不发生 SCC。

(6) SCC 的裂纹有晶间型、穿晶型和混合型 3 种类型，主干裂纹延伸的同时，还有若干分支同时扩展。晶间型裂纹沿晶界而延伸，穿晶型指裂纹穿越晶粒而延伸，混合型裂纹既有穿越晶粒而延伸的又有沿着晶界而发展的。合金发生 SCC 的裂纹类型，视具体合金-环境体系而定。例如，铝合金、高强度钢多半是晶间型的，奥氏体不锈钢多是穿晶型的，钛合金多为混合型的。即使是同一种合金，当环境、拉应力大小改变时，裂纹的形态也会随之改变。

(7) SCC 断口呈现脆性断裂形貌，即使塑性很高的材料也无缩颈现象(在微观上，断裂面上仍有塑性流变的痕迹)。由于腐蚀介质的作用，断口表面颜色呈黑色或灰黑色，显微断口上往往可见腐蚀孔及二次裂纹。晶间断裂呈冰糖块状，穿晶断裂往往具有河流花样、扇形花样、泥状花样等形貌特征。

3.7.3 SCC 的机理

SCC 是一个非常复杂的问题，影响因素众多，目前关于 SCC 的机理有着多种不同的看法，但至今仍没有统一的说法。SCC 的机理不同腐蚀体系观点不一，就是同一体系见解也不一致。目前已提出的十几种机理中，提得较多的有电化学快速溶解理论、滑移-溶解-断裂机理(膜破裂理论)、氢脆理论及应力吸附理论等。

1. 电化学快速溶解理论

Hoar 和 Hines 首先提出快速溶解理论，认为在腐蚀介质中，金属表面上形成具有保护能力的表面膜。由于金属组织结构上存在缺陷，钝化膜总会存在薄弱点，该处电极电位比其他部位负，是个活性点，在应力作用下引起破坏或减弱，结果暴露出新鲜表面。此新鲜表面在电解质溶液中成为阳极，它与成为阴极的完整表面膜组成一个大阴极和小阳极的腐蚀电池，阳极的电流密度很大，结果就被腐蚀成沟状裂纹。

裂纹一旦形成，由于该尖端处应力集中，使附近区域发生变形屈服，加速了阳极区溶解，进而阻止了膜的再钝化(图 3.16 中 A^0)。据报道，裂纹尖端的进展速度约为 0.5～2.5mm・h^{-1}，相当于阳极电流密度约为 1.5A・cm^{-2}，而裂纹两侧仅为 10^{-5} A・cm^{-2}，相比之下，裂纹尖端的溶解速度约大 10^5 倍。同时在裂纹两侧因为有效应力很快消失，继续发展着的裂纹的侧面及金属整个表面是阴极，而裂纹尖端作为有效的阳极，在应力不断作用下，强化了电化学过程，裂纹继续发展、传播，像尖刀形那样向前延伸，最终导致金属发生破裂。

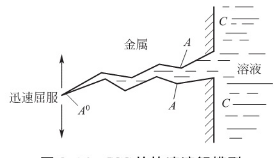


图 3.16 SCC 的快速溶解模型

该理论强调在合金中存在一条易于腐蚀的大致连续的活性通路，在电化学环境中，此通路为

阳极，电化学反应沿着这条通路进行。

Hoar 等认为在金属表面存在的晶界、亚晶界、露头的位错群、滑移带上的位错堆积区，淬火、冷加工造成的局部应变区，异种杂质原子造成的畸变区及堆垛层错区，这些区域在一定条件下都可能构成裂纹源，优先产生阳极溶解，向纵深发展。

2. 滑移-溶解-断裂机理(膜破裂理论)

该理论可以看成是电化学快速溶解理论的衍生流派，着重解释膜破裂对于合金表面裂缝扩展的作用。对于 Cr－Ni 奥氏体不锈钢的 SCC，目前倾向于用滑移-溶解-断裂理论来解释(图 3.17)。

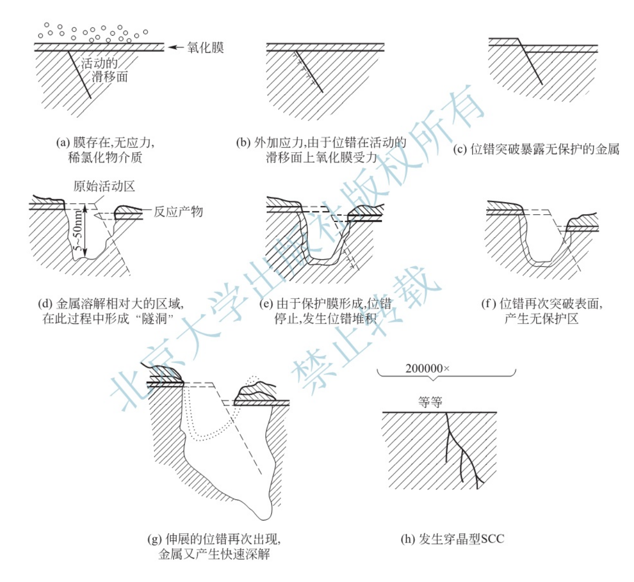


图 3.17　滑移-溶解机理模型的示意图

在应力很小且氧化膜完整、塑性好，腐蚀介质浓度小的情况下，膜不产生破裂，如图 3.17(a)所示。若金属在应力作用下，造成位错在滑移面上塞积，未暴露出基体(图 3.17(b))，位错会沿着滑移面运动至金属表面。在表面产生滑移台阶，使表面膜产生局部破裂并暴露出活泼的“新鲜”金属(图 3.17(c))。滑移也使位错密集和缺位增加，还能促成某些元素或杂质在滑移带偏析。有膜与无膜金属以及缺陷处形成微电池，产生很大的电位差，产生无膜的阳极快速溶解，并形成“隧洞”(图 3.17(d))。“隧洞”的形成是由于阳极溶解直至遇到障碍为止的缘故。例如，由于氧的吸附、活性离子的转换，形成的钝

化膜及电位高的合金组分的沉积等。这些表面膜的形成，使溶解区重新进入钝态。此时位错停止沿滑移面的滑移，使位错重新开始堆积(图 3.17(e))。随后在应力继续作用下，蚀孔底部由于应力集中造成位错突破表面膜使之再次破裂(图 3.17(f))，形成新的活性阳极区，加速阳极溶解(图 3.17(g))。如此交替作用，使 SCC 不断向开裂前沿发展，形成纵深的裂纹，直至断裂(图 3.17(h))。

膜破裂理论能够说明钝化体系 SCC 发生的原因，但不能解释有些非钝化体系 SCC 发生的原因。

3. 闭塞电池腐蚀理论

该理论认为在设备的某些部位上存在特殊的几何形状(如裂缝或蚀孔)，使得在其内部出现闭塞电池，在应力和介质的联合作用下，腐蚀加速。该闭塞电池作用与前面点蚀和缝隙腐蚀中介绍的类似，也是一个自催化的腐蚀过程，在拉应力作用下使裂纹不断地扩展，直至破裂。

4. 应力吸附理论

Unling 提出应力吸附断裂理论，是一种以机械方式导致 SCC 的理论。该理论认为 SCC 一般并不是由金属的电化学溶解所引起的，而是由于环境中某些侵蚀性物质对金属内表面的吸附，削弱了金属原子间的结合力，在拉应力下引起了断裂。

5. 氢脆理论

这个理论最早由 Evans 和 Edeldanu 提出，强调氢在 SCC 中起的重要作用，裂纹尖端溶液酸化，H^+ 浓度提高，在裂纹尖端微阴极上被还原以后，变成吸附氢原子向金属内部扩散，使这一区域发生脆化，在拉应力作用下发生脆断。

3.7.4 材料发生 SCC 的实例

1. 碳钢、低合金钢的碱脆

碳钢、低合金钢在 NaOH 水溶液中发生的 SCC 常称为碱脆。它多发生在水质用碱软化处理过的锅炉上，此外在石化工业、制碱工业、印染工业及汽轮机低压叶轮上均可以看到此类腐蚀失效。在锅炉的铆接和焊接部位，少量的渗漏使熔融的盐形成局部高浓度的苛性钠，易产生碱脆，其断裂主要是晶间型的。

2. 碳钢、低合金钢的硝脆

碳钢、低合金钢在含硝酸根离子的水溶液中发生的 SCC 常称为硝脆。它多发生在油井用钢管、放射性废弃物储罐、热风炉、生产化肥或硝酸钠的化工设备上，其断裂主要是晶间型的。

3. 奥氏体不锈钢的氯脆

奥氏体不锈钢的氯脆是指奥氏体不锈钢在热浓氯化物(如热 $MgCl_2$ 溶液)中发生的 SCC，其断裂主要是穿晶型的。自从奥氏体不锈钢广泛应用以来，它的 SCC 问题一直是十分活跃的研究领域。其氯脆的机理，目前被广泛接受的是滑移-溶解-断裂机理。

4. 铝合金的 SCC

早在1919年就有关于铝合金 SCC 的报道，其断裂往往是晶间型的。纯铝及 Al-Mn、Al-Si 及不含过剩 Si 相的 Al-Si-Mg 合金对 SCC 不敏感，而 Al-Cu，Al-Cu-Mg (2000系列)，Al-Mg-Mn(5000系列)，Al-Mn-Si(6000系列)，Al-Zn-Mg(7000系列)和 Al-Zn-Mg-Cu(7000系列)等铜、镁和锌元素含量较高的高强度铝合金容易发生 SCC。铝合金腐蚀 SCC 的敏感介质主要有含 Cl^- 水溶液、潮湿的气体、某些液态金属和有机溶剂。特别是近海水岸的大气和海水中铝合金常发生 SCC。

5. 铜合金的 SCC

冷加工后的黄铜制品或半成品，如弹壳或条材，在储存或使用时常常会发生断裂现象，这种断裂在很多情况下与季节有关，往往在雨季出现开裂。当时人们对这种现象不够了解，称之为"季裂"。后来证实其断裂与环境中含有氨或能产生氨的物质(如胺、硫酸铵)有关，故称"氨脆"。其断裂形式有晶间型的，也有穿晶型的。

3.7.5 SCC 的影响因素

金属材料的 SCC 受到多方面因素的影响，主要包括冶金、应力和环境因素。这里以铝合金的 SCC 为例，说明其影响因素。

1. 冶金因素的影响

只有特定的合金在特定的体系中才发生 SCC，成分和结构的改变，不仅使合金的力学性能发生改变，而且也影响化学和电化学行为。对给定的铝合金系列，主要是合金成分和沉淀硬化的影响。

1）合金成分

随着加入能产生过饱和固溶体的合金元素量的增加，铝合金发生 SCC 的敏感性也增加。

2）沉淀硬化

沉淀硬化处理是铝合金强化的重要手段，但对合金耐 SCC 是不利的。在常温或高温下的时效沉淀硬化处理，使合金 SCC 敏感性增大。最大的敏感性是在沉淀硬化过程中达到强度峰值之前出现的，超过峰值强度后继续沉淀硬化(过时效)，可显著改善铝合金的耐 SCC 性能。

2. 应力因素

发生 SCC 的应力主要来自材料的加工和使用过程，大致包括工作应力、残余应力、热应力和结构应力。对铝合金制件，生产和加工过程中，如拉拔、轧制后呈显微组织，晶粒沿加工方向显著拉长，垂直于加工方向的晶粒呈圆柱状或片状。这些方向可称为纵向、长横向和短横向(长横向和短横向均指垂直加工方向)。对 SCC 最敏感的加载方式为短横向，其次是长横向，而沿纵向加载的合金耐 SCC 能力较强。

发生 SCC 的应力值一般低于材料的屈服点。在大多数发生 SCC 的系统中，存在一个临界应力值，低于该值，例不发生 SCC。

3. 环境因素

介质对应力腐蚀的影响相当复杂，如介质中特殊阴离子浓度、pH 值、温度、界面电

位状况等都会显著影响合金的腐蚀破裂。铝合金 SCC 的敏感介质为含 Cl^- 水溶液、潮湿的气体、某些液态金属和有机溶剂，以其在含 Cl^- 水溶液中的腐蚀为例，它受到以下因素的影响。

1）阴离子的影响

在水溶液中，只有 Cl^-、Br^-、I^- 离子能够加速铝合金的 SCC，且裂纹扩展速率与这些离子的浓度成正比。SCN^-、F^-、SO_4^{2-}、NO_3^- 等阴离子没有加速作用，有的甚至起到缓蚀作用。

2）阳离子的影响

研究表明，在中性水溶液中，Li^+、Na^+、K^+、Cs^+、Ca^{2+}、Al^{3+} 等阳离子对裂纹扩展速率没有直接影响，只有 Hg^+ 和 H^+ 能起到加速作用。

3）pH 值的影响

pH 值越低，裂纹扩展速度越快。

4）温度的影响

温度越高，裂纹扩展速度越快。

5）电位的影响

在中性溶液中，阴极极化可降低裂纹扩展速率，阳极极化则增加裂纹扩展速率。在强酸性溶液中，电位的变化对速度影响不大，观察不到阴极保护的效果。

3.7.6　SCC 的控制措施

由于 SCC 与应力、环境、材料等三方面有关，所以消除这三方面的有害因素，可以有效地控制 SCC。

1. 降低和消除应力

（1）改进结构设计，避免或减少局部应力集中。在结构设计时，要降低设计应力，增加结构承受载荷能力。如果将有效应力或应力强度降低到存在的临界应力值以下，可避免应力腐蚀破裂。结构设计时应尽量避免缝隙和可能造成腐蚀液残留的死角，防止有害物质（如 OH^-、Cl^-）的局部浓缩。

（2）消除加工或装配过程中的残余应力（如焊接、热处理等），或在加工后进行有效的消除应力处理。其中消除应力退火热处理方法是减少残余应力的重要手段，特别是对于焊接件。同时，结合采用机械方法消除内应力，如对受力材料进行喷砂、喷丸等处理使表面应力降低或松弛，可提高抗 SCC 性能。

（3）按照断裂力学进行结构设计。由于构件中不可避免地存在着宏观或微观裂纹和缺陷，因此用断裂力学进行设计比用传统力学方法具有更高的可靠性。

2. 控制环境

（1）改善使用条件，减少和控制有害介质。由于每种合金都有其 SCC 敏感性介质，减少和控制这些有害介质的量是十分重要的。如除去介质中的氧和氯化物，并降低环境温度，控制 pH 值，减少内外温差，避免反复加热、冷却，可防止热应力带来的危害。

（2）使用缓蚀剂。每种材料-环境体系都有能抑制或减缓 SCC 的物质，这些物质（缓蚀剂）通过改变电位、促进成膜、阻止氧的侵入或有害物质的吸附等方式起到缓蚀作用。

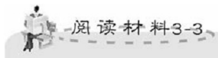
（3）涂覆保护涂层。使用有机涂层可使材料表面与环境隔离，使用对环境不敏感的金

属作为敏感材料的镀层，均可减少材料的 SCC 敏感性。

(4) 进行适当的电化学保护。由于 SCC 发生在 3 个敏感的电位区间，理论上可以通过控制电位进行阴极或阳极保护，避免进入 3 个 SCC 敏感的电位区间，可减少和防止 SCC 的发生。

3. 正确选择材料

应选择在给定环境中不发生 SCC 的材料，并根据生产需要开发耐应力腐蚀破裂的新型材料。采用冶炼新工艺减少材料中的杂质，提高纯度；通过热处理改变组织，消除有害物质的偏析，细化晶粒等，都可以减小材料 SCC 敏感性。



大型原油储罐 SCC 的特征

因我国存储的原油中广泛存在着 H_2S，溶于开采运输过程中掺入的水分便形成了腐蚀性介质，储罐表面的各种缺陷和焊缝为易腐蚀的薄弱环节，在应力和腐蚀性介质的联合作用下，在防腐层脱落处的金属表面及其他缺陷处一般产生点蚀，在点蚀孔的底部易引发应力腐蚀开裂的初始裂纹。并通过应力和腐蚀介质的协同作用使裂纹继续生长，直至腐蚀穿孔。大型原油储罐 SCC 的特征如下：

(1) 大型储罐的 SCC 主要发生在罐内底部和顶部的焊缝、焊接热影响区、凹陷及变形处，因这里的材料成分不均，且应力集中。罐底以蚀孔为主，局部腐蚀严重，甚至穿孔；底板与第 1 层壁板防腐层脱落，脱落区有深色锈蚀；未脱落区多为洞蚀现象，表现为防腐层圆形鼓起；罐顶大面积减薄，且局部腐蚀穿孔。

(2) SCC 发生在中性环境或弱酸性环境中。罐内底部的 SCC 发生在中性环境中，沉积水中含有无机盐、硫化物、氯化物、有机酸、氧等杂质形成了电解质溶液，其中 O_2、S^{2-}、Cl^- 等成分对 SCC 起重要作用。罐顶和上部壁板内侧虽不与原油直接接触，但却处在从原油蒸发出来的轻质组分气相环境中。气相中还含有 O_2、CO_2、SO_2、H_2S 及水蒸气等腐蚀性气体，形成弱酸性腐蚀性液膜。

(3) 大型储罐多用浮顶罐，而浮顶因升降运动产生的应力与焊缝处的残余应力叠加，浮顶边缘处易形成应力腐蚀。罐底受罐自身重力、罐内液体静压力及原油出入工作压力的综合作用，还有同焊缝残余应力及腐蚀产物的楔入应力叠加到一起，容易超过 K_{ISCC}(K_{ISCC} 为临界应力强度因子)形成 SCC 及裂纹扩展。

(4) 与温度有关，由于采用加热盘管，当加热时，裂纹扩展速率随温度上升而加大。

(5) 裂纹形态呈放射状，表面覆盖有腐蚀产物，腐蚀产物呈千层饼状。

资料来源：刘涛. 大型储罐的应力腐蚀开裂. 施工技术，2009(6).

3.8 氢　　脆

氢对很多金属的力学性能都有显著的影响。它能使金属材料的塑性和断裂强度显著降

低，使设备和构件发生严重破坏，以致发生事故。氢脆是指由于氢的存在或氢与材料相互作用，引起材料脆化，导致材料力学性能变坏，使材料易于开裂或脆断，又称氢损伤，或氢致开裂。氢脆涉及氢的来源、氢的去处以及造成的结果等过程。

3.8.1 氢的来源及在金属中的存在形式

1. 氢的来源

根据氢的来源不同，分为内氢和外氢两种。内氢是指材料在使用前就已存在于内部的氢，如在冶炼、热处理、焊接、酸洗、电镀等过程中吸收的氢，进入金属内部；外氢是指材料在使用过程中与含氢介质接触或进行电化学反应，使氢气或致氢气体（如 H_2S、H_2O 等）进入金属内部。

冶炼过程中炉内的水分分解可产生氢，在随后的凝固过程中来不及扩散出去，钢中的“白点”和铝合金中出现的“亮片”均由此引起。通过控制原料、改善冶炼制备方法，可减少此种内氢问题。

焊接是一种局部的冶炼过程，由于焊条药皮含氢或在潮湿的工作环境下焊接，可将氢带入熔池，从而进入金属内部。

金属零件在热处理后或电镀前都要进行酸洗，酸洗时除了氧化皮溶解外，还会发生金属与酸的电化学作用，导致阴极区析氢，其中部分氢原子进入金属，电镀过程中工件为阴极，随着阴极充氢过程，表面析氢，部分氢也可以进入工件内部。

致氢气体（如 H_2、H_2S 和 H_2O 等）可在金属表面分解成原子氢而进入金属，如石化工业中的输油气管线、反应塔等，其受力件是在含氢或 H_2S 气体中工作，因氢进入金属而引起氢脆。

另外，在电化学腐蚀和应力腐蚀过程中，若存在氢还原的阴极反应时，部分氢原子也可能进入金属基体中。

2. 氢的存在形式

氢常以 H^-、H、H^+、H_2、金属氢化物、固溶体、碳氢化合物等形式存在于金属中，也可与位错结合形成气团。当氢与碱金属（如 Li、Na、K）或碱土金属作用时，可形成氢化物（如 NaH）。在这类化合物中 Na^+ 和 H^- 以离子键方式结合在一起，氢以 H^- 形式存在。

氢溶解在金属中可形成固溶体，氢在金属中的溶解度与温度和压力有关。氢溶入固态金属或从中析出，均服从 Sievert（西华特）平方根定律。即恒温下，平衡时金属中氢的浓度与平衡氢压的平方根成正比。

钢从熔化态冷凝下来，来不及逸出的氢呈过饱和状态，这些氢原子容易向钢中的疏松或孔隙扩散，并在这些位置结合成 H_2，造成很大的氢压。利用 Sievert 定律计算，钢中溶解少量的氢就能在室温下有近万兆帕的氢压，足以造成如白点、焊接裂纹等氢损伤。

氢在金属中如果超过固溶度，可有分子氢（H_2）、金属氢化物、氢原子气团 3 种状态。当金属中氢含量超过固溶度时，氢原子往往在金属的缺陷（如晶界、相界、微裂纹等）处聚集而形成分子氢。氢在 V、Ti、Nb、Zr 等金属中容易形成氢化物。虽然氢在这些金属中固溶度较大，但由于氢在金属中分布不均匀，故当局部区域的氢浓度超过固溶度时就可形

成金属氢化物，如 TiH_x（x=1.53～1.99）。氢与 Ni 也能形成氢化物。氢原子与位错结合成气团，可视为一种相，气团的凝聚和蒸发就是这种相的形成和分解。

3.8.2 氢脆的分类

氢脆是由氢引起的材料的脆化，导致材料塑性及韧性下降。按照氢脆敏感性与应变速率的关系，氢脆可分为两大类。第一类氢脆的敏感性随应变速率增加而增加，是在材料加载前已经在内部存在某种氢脆源，在应力作用下加快了裂纹的形成及扩展；第二类氢脆的敏感性随应变速率增加而降低，它是在加载之前并不存在断裂源，而是在应力作用下由于氢与应力的交互作用逐步形成断裂源，最终导致材料的脆性断裂。

1. 第一类氢脆

属于第一类氢脆的有氢腐蚀、氢鼓泡、氢化物型氢脆。这 3 种氢损伤造成金属永久性损伤，使材料的塑性或强度降低。即使再通过除氢处理，强度和塑性也不能恢复，此种氢脆称为不可逆氢脆。

1）氢腐蚀

氢腐蚀是由于氢在高温高压下与金属中第二相夹杂物或合金添加物发生化学反应，生成高压气体引起的破坏或失效现象。氢腐蚀最早是在德国 Haber 法生产氨的容器上发现的。低碳钢在高温高压的氢气环境中使用时，钢中的碳（Fe_3C）能和 H_2 反应生成甲烷（CH_4），造成表面严重脱碳和沿晶网状裂纹，使强度大大下降。其反应为

$$Fe_3C+2H_2 \rightarrow 3Fe+CH_4 \qquad (3-17)$$

根据化学平衡关系，升高氢压有利于 CH_4 的产生。因此工作压力越高，脱碳越严重。例如，低碳钢制成的压力容器在大于 200℃的高温高压氢气中长期使用时，可产生很多气泡或裂纹，造成氢腐蚀。

2）氢鼓泡

氢鼓泡是过饱和的氢原子扩散聚集在金属的夹杂物、气孔、微缝隙处，促使空穴处形成分子氢，在局部造成很高的内部氢压力，导致金属表面鼓泡畸变或形成内部裂纹。在含硫天然气及含硫石油输送、储存、炼制设备及煤气设备中，这种破坏形式尤为多见，无外力也能产生，裂纹多平行于表面。

3）氢化物型氢脆

氢与 Ti、Zr、Nb 等金属有较大的亲和力，当这些金属中的氢超过溶解度时，将生成脆性金属的氢化物，这些氢化物在随后受力时成为裂纹源，进而扩展而造成材料脆断，由于是氢化物导致脆断，故称为氢化物型氢脆。例如，室温时氢在 α－Ti 及其合金中的溶解度约为 0.002%，在纯钛及在 Ti 合金中含量很低的氢即可生成氢化钛（TiH_2），氢化物型氢脆是纯钛和 α－Ti 合金的主要氢脆表现。氢在 β－Ti 中的溶解度较高，因而在 β 型钛合金中很少遇到氢化物型氢脆。当氢在金属中的浓度较高但又不足以形成氢化物时，这种处于固溶体状态下的氢也能使某些金属由塑性转变为脆性。这可能是由于氢原子促使 β 相晶格产生严重畸变所致，这类氢脆和 O、N、P 等原子对钢所引起的冷脆性相似，故称为氢的冷脆性。

原子能工业中锆合金使用较多，而且往往与水接触，在腐蚀作用下氢会不可避免地渗入金属。在 300℃以下时锆中氢的溶解度很小，以 $ZrH_{1.6}$ 氢化物析出而产生氢化物型氢脆。

2. 第二类氢脆

第二类氢脆有两种：一种是应力诱发氢化物型氢脆，为不可逆氢脆，另一种是可逆氢脆。

1）应力诱发氢化物型氢脆

在能够形成脆性氢化物的金属中，当氢含量较低或氢在固溶体中的过饱和度较低时，尚不能析出氢化物。但在应力作用下，氢会向应力集中处富集，当氢浓度超过临界值时沉淀析出氢化物，导致脆断，此类氢脆对应力是不可逆的，称为不可逆氢脆。这种应力诱发氢化物型氢脆只在较低的应变速率下出现。

2）可逆氢脆

含有固溶状态的氢的合金，在高速变形时并不显示脆性，在慢速变形情况下产生的脆性断裂，它对应力是可逆的，所以称为可逆氢脆。通常所说的氢脆主要是指由于内氢或外氢所引起的可逆氢脆。

含氢金属在缓慢的变形中逐渐形成裂纹源，裂纹扩展以致脆断。若在未形成裂纹前去除负荷，静止一定时间后再进行高速变形，材料的塑性可以得到恢复。这种内部氢脆和环境氢脆都属可逆氢脆，分别称为可逆内氢脆和可逆环境氢脆，这是氢损伤中非常危险的、也是主要的破坏形式。

3.8.3 氢脆的机理

各种氢脆理论均一致认为，在应力作用下，氢会在缺口或裂纹尖端的三向拉应力区富集，但是富集的氢是如何降低材料的断裂应力，导致脆性断裂的，目前尚有不同的认识。目前较为流行的氢脆理论有氢压理论、弱键理论、吸附氢降低表面能理论和氢气团钉扎理论 4 种，这里介绍前两种。

1. 氢压理论

氢压理论认为，在金属中一部分过饱和氢在晶界、孔隙或其他缺陷处析出，结合成分子氢，给这些位置造成巨大的内压力，此内压力协助外应力引起裂纹的产生和扩展。该理论可解释孕育期的存在、裂纹的不连续扩展、应变速率影响等，能较好地解释大量充氢时过饱和氢引起的氢鼓泡和氢诱发裂纹。该理论的有力证据是，即使没有外应力作用，高逸度氢也能诱发裂纹，特别是高逸度充氢或 H_2S 充氢能在金属表面上产生氢鼓泡，而且在其下方往往存在氢致裂纹，这是用其他理论所不能解释的。但氢压理论无法解释低氢压环境中的滞后开裂行为、氢脆存在上限温度、断口由塑性转变成脆性的原因，以及氢致滞后开裂过程中的可逆现象。一般认为，在氢含量较高时(如大量充氢)，氢压理论是适用的。

2. 弱键理论

在应力诱导下，氢在缺口或裂纹尖端的三向拉应力区处富集，导致了该处金属原子间的结合键能下降，较低外应力即可使材料发生断裂。氢使金属键合力减弱的本质，认为是氢的 1s 电子进入了过渡族金属元素未填满的 3d 带，因而增加 3d 带电子密度，结果使原子间的排斥力升高，使材料的原子间键合力下降，因而材料在较低的应力下就能开裂。这一理论可以解释氢致滞后开裂的各种特征，因而得到广泛支持。但原子键合力

下降的证据尚不充分，而且对某些没有 3d 带的非过渡族金属元素的合金，如铝合金也能发生可逆性氢脆，就不能用此理论解释，因为不可能有氢的 1s 电子进入了铝合金的 3d 带。

3.8.4 氢脆的控制措施

氢脆的产生可归结为裂纹源缺陷(如晶界、共格及非共格沉淀，位错缠结，微孔等)所捕获的氢量 C_T 与引起此类缺陷开裂的临界氢浓度 C_{cr} 之间的关系。当 $C_T < C_{cr}$ 时，材料不会开裂；当 $C_T = C_{cr}$ 时，开始氢裂，$C_T > C_{cr}$ 时，裂纹扩展。减小氢脆敏感性的途径在于提高 C_{cr} 和降低 C_T，因此凡是可以提高 C_{cr} 和降低 C_T 的措施均可以减轻氢脆的敏感性。

1. 降低 C_T 的途径

要降低 C_T，必须减少内氢和限制外氢进入金属。

(1) 减少内氢。改进冶炼、热处理、焊接、电镀、酸洗等工艺条件可以减少内氢，也可对含氢材料进行脱氢处理。为降低 C_T，可通过添加陷阱使氢浓度均匀，以降低局部氢浓度。但这些陷阱必须本身具有较高的 C_{cr}，否则会在这些地方首先引发裂纹。其次添加陷阱数量要足够多，且具有不可逆陷阱的作用，而且均匀分布在金属基体中。能满足这些条件的陷阱很多。例如，原子级尺寸的陷阱(以溶质原子形式存在)有 Sc、In、Ca、Ta、K、Nd 等，碳化物和氮化物形成元素(以化合物形式存在)如 Ti、V、Zr、Nb、Al、B、Th 等。但应注意，加入这些元素还应综合考虑对材料其他性能的影响。

(2) 限制外氢进入金属。这主要从建立障碍和降低外氢的活性入手。利用物理、化学、电化学、冶金等方法在基体上施以镀层，此镀层应具有低的氢扩散性和溶解度，从而构成氢进入金属的直接障碍。例如，Cu、W 等金属覆盖层，或经表面热处理而生成的致密的氧化膜。有时可涂覆有机涂料或衬上橡皮或塑料材料，防止金属与氢或致氢介质接触，起到隔离作用。

2. 提高 C_{cr} 的途径

提高 C_{cr} 主要通过控制材料的组织来实现。

1) 晶界

通过改进熔炼及热处理，减少杂质含量，消除偏析，对提高晶界的 C_{cr} 是有益的。细化晶粒使晶界表面积增大，细晶界较为致密，结合力强，可提高 C_{cr}。

2) 控制夹杂物及碳化物

控制有害夹杂物(如硫化物、氧化物)以及碳化物的类型、数量、形状、尺寸和分布可以提高 C_{cr}。例如，球状 MnS 夹杂较带状夹杂的 C_{cr} 高。

3) 位错

位错是一种特殊的陷阱。可动位错能够在塑性变形情况下载氢运动，与第二相质点相遇造成该处氢过饱和，是不利的。适当的变形、表面处理造成高密度静位错，虽然位错密度增加，但它们可以分摊氢原子，降低 C_T。

4) 显微组织

一般认为，热力学稳定性高的组织发生氢脆敏感性小，如奥氏体不锈钢较铁素体不

锈钢结构更耐氢脆，可能与奥氏体结构中氢的溶解度较高、扩散系数较低、C_{cr}较高有关。

除提高C_{cr}和降低C_T外，降低和消除应力也非常重要，因为在应力存在下，氢发生应力诱导扩散，向三向拉应力区富集。设计时应避免或减小局部应力集中。在加工、制造、装配中尽量避免产生较大的残余应力，或者采用退火等方法消除残余应力。

3.9 腐蚀疲劳

3.9.1 腐蚀疲劳的定义

腐蚀疲劳(corrosion fatigue)是指材料在交变应力与腐蚀介质联合作用下所引起的脆性断裂。交变应力的形式较多，其中以交变的拉应力和压应力(拉-压交替变化)的循环应力最为常见。疲劳是任何一个机械组件都会遇到的问题，手册中能找到的大多数疲劳数据都是在空气中测试得到的。腐蚀疲劳通常是指在除空气以外的腐蚀介质中的疲劳行为。腐蚀疲劳是工程实际中各种承受循环载荷的构件所面临的严重问题。例如，海洋平台结构、石化设备、船舶的推进器、涡轮和涡轮叶片等常出现这种破坏，造成灾难性事故，同时这种破坏造成的经济损失也是相当可观的。据统计，腐蚀疲劳造成的危害仅次于SCC。

3.9.2 腐蚀疲劳的特点

腐蚀疲劳有如下特点。

(1) 腐蚀疲劳的S-N曲线(图3.18)与纯力学疲劳的S-N曲线形状不同，腐蚀疲劳不存在疲劳极限。工程材料的疲劳性能是通过疲劳试验得出的疲劳曲线(称S-N曲线)来确定的。金属在没有遭受腐蚀条件下，仅受循环应力作用时，其应力值在一定极限值之上才会发生破坏，该值称为疲劳极限或疲劳强度。由于腐蚀疲劳不存在疲劳极限，故材料可以在很低的应力条件下发生断裂，如图3.19所示。一般以预指的循环周次($N=10^7$)的应力作为腐蚀疲劳强度，用以评价材料的腐蚀疲劳性能。

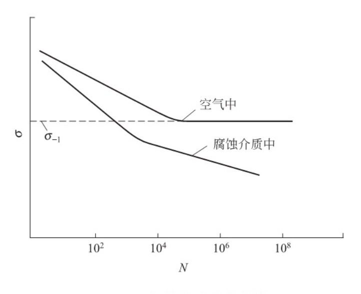


图3.18 钢的腐蚀疲劳曲线

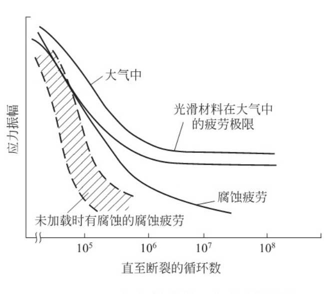


图3.19 不同材料的疲劳和腐蚀疲劳曲线

(2) 腐蚀疲劳与SCC不同，SCC通常发生在敏感材料与特定的环境条件下，而腐蚀疲劳无选择性，只要存在腐蚀介质，纯金属也能发生腐蚀疲劳。

(3) 腐蚀疲劳强度与抗拉强度间没有一定的联系。海水中金属的腐蚀疲劳强度与其抗拉强度的关系不明显(图3.20)，但在空气中腐蚀疲劳强度随抗拉强度增加而增加，有一定的比例关系。

(4) 腐蚀疲劳裂纹多起源于表面腐蚀孔或表面缺陷，往往成群出现(多裂纹)，并沿垂直于拉应力的方向扩展。裂纹主要是穿晶型的，也有晶间型和混合型的，随腐蚀发展裂纹变宽。

(5) 腐蚀疲劳断口同时具有腐蚀(腐蚀孔、腐蚀产物)和疲劳(疲劳辉纹)的特征。

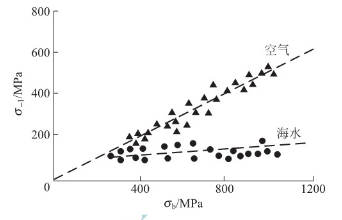


图3.20 介质对钢腐蚀疲劳强度的影响

3.9.3 腐蚀疲劳的机理

腐蚀疲劳的过程包括循环塑性变形，微裂纹形核，小裂纹长大、连接和聚集形成单个短裂纹，宏观裂纹扩展4个连续阶段。由于腐蚀疲劳是交变应力与腐蚀介质共同作用的结果，所以在机理研究中，常常把纯疲劳机理与电化学腐蚀作用(借用SCC和氢脆机理)结合起来。关于腐蚀疲劳的机理已建立起多种模型，这里简要地介绍蚀孔应力集中模型机理和滑移带优先溶解模型机理。

1. 蚀孔应力集中模型机理

蚀孔应力集中模型示意如图3.21所示，图中表示出了腐蚀疲劳裂纹扩展过程。这种理论认为腐蚀环境使金属表面产生蚀孔，蚀孔或其他局部腐蚀造成的缝隙是发生腐蚀疲劳的疲劳源。在蚀孔底，应力集中产生滑移，如图3.21(a)所示，由于蚀孔底部优先发生滑移形成滑移台阶，如图3.21(b)所示，滑移台阶在腐蚀介质作用下发生溶解形成新的活性表面，如图3.21(c)所示。滑移台阶的溶解逆向加载时，表面不能复原成为裂纹源。在交变应力作用下反复加载时，使裂纹不断扩展，如图3.21(d)所示。

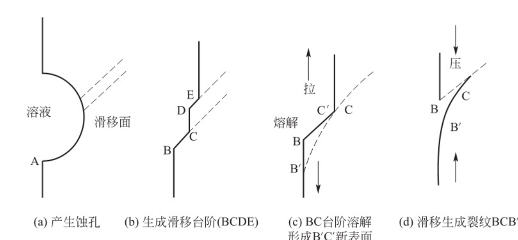


图3.21 蚀孔应力集中模型示意

2. 滑移带优先溶解模型机理

有些合金，如碳钢在腐蚀疲劳裂纹萌生阶段并未产生蚀坑，不能用蚀孔应力集中模型机理来解释，因此，有人提出滑移带优先溶解模型机理。

该机理认为在交变应力作用下，金属或合金的结构均匀性遭到破坏，产生了电化学不均匀性，变形区成为强烈的阳极区，未变形区成为阴极区。腐蚀集中在滑移带外，溶解向位错堆积处发展，释放了位错，促进滑移粗大化，在交变应力作用下，裂纹扩展直至断裂。此外，材料中的杂质在滑移带上沉积，也能提高滑移带的电化学活性，造成优先溶解，促进裂纹萌生。

3.9.4 腐蚀疲劳的影响因素

影响腐蚀疲劳的主要因素有力学因素、环境因素和材料因素。

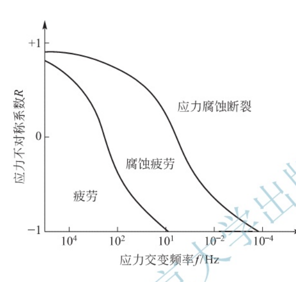


图 3.22 应力交变频率和应力比对 SCC、腐蚀疲劳及疲劳的影响

1. 力学因素

1）交变应力频率

在给定的时间内，当频率很高时，腐蚀作用不明显，以机械疲劳为主；当频率很低时，又与静拉伸作用类似；只有在某一交变频率范围内，腐蚀疲劳才最容易发生。在给定的周期数值一定时，频率越低，裂纹扩展速度越显著。应力比(对试件循环加载时的最小荷载与最大载荷之比或试件最小应力与最大应力之比，又称为应力循环特征系数或应力不对称系数)值越高，腐蚀的影响越大，疲劳寿命越低。应力交变频率和应力比对 SCC、腐蚀疲劳及疲劳的影响如图 3.22 所示。

2）加载方式

一般地，加载方式影响按照下面的顺序排列：扭转疲劳＞旋转弯曲疲劳＞拉压疲劳。

3）应力循环波形

方波、负锯齿波影响小；正弦波、三角波和正锯齿波影响较大。

4）应力集中

表面缺口处引起的应力集中易引发裂纹，对腐蚀疲劳初始影响较大。

2. 环境因素

1）介质的 pH 值

介质的 pH 值主要体现了介质的腐蚀性，对腐蚀疲劳影响很大。一般当 pH＜4 时，疲劳寿命较低；当 pH＝4～10 时，疲劳寿命逐渐增加；当 pH＞12 时，与纯疲劳寿命相同。在介质中添加氧化剂，可以提高钝化金属的腐蚀疲劳强度，但氧化剂添加量不足，反而会降低其疲劳性能。

2）氧含量

介质中含氧量增加，腐蚀疲劳寿命降低，因为氧主要影响裂纹扩展速度。

3）溶液成分

介质中若含有卤素，尤其是 Cl^- 能加速裂纹形成和扩展。

4）温度

一般随着温度升高，材料的腐蚀疲劳寿命降低。

3．材料因素

1）材料耐蚀性

耐蚀性较高的金属及合金，如钛、铜及其合金、不锈钢等，对腐蚀疲劳的敏感性小；耐蚀性差的金属及合金，如高强铝合金、镁合金对腐蚀疲劳的敏感性较大。

2）组织结构

碳钢、低合金钢热处理对腐蚀疲劳行为的影响较小，提高强度的热处理有降低腐蚀疲劳的倾向。钢中的杂质、夹杂物对腐蚀疲劳裂纹的形成有促进作用。

3）表面状态

表面残余应力为压应力时对腐蚀疲劳有利。对基体施加保护涂层可以改善材料的腐蚀疲劳性能。

3.9.5 控制腐蚀疲劳的措施

1）合理选材

一般来说，耐点蚀能力强的材料，其耐腐蚀疲劳性能也较高。

2）改善材料耐蚀性

降低材料表面粗糙度，特别是施加保护性涂、镀层，可显著改善耐腐蚀疲劳性能，如镀锌钢丝在海水中的疲劳寿命会得到显著的提高。但要注意电镀时镀层中不可产生拉应力，也不可有氢渗入。

3）改善环境

减轻腐蚀环境的腐蚀性，在介质中添加适当的缓蚀剂，如重铬酸盐、硝酸盐等可以提高耐腐蚀疲劳性能。例如，在盐水中加入重铬酸盐可以提高碳钢的耐腐蚀疲劳性能。

4）电化学保护

阴极保护已广泛用于海洋金属构件及设备腐蚀疲劳的保护。对于弱酸性、中性和碱性的介质中，阴极保护对耐腐蚀疲劳比较有效，但是在酸性腐蚀介质以及有氢脆的环境中，不宜使用阴极保护。对于氧化性介质中使用的碳钢，特别是不锈钢，可采用阳极保护来提高材料的耐腐蚀疲劳性，如图3.23所示，实施阳极保护后，Fe－13Cr合金的腐蚀疲劳强度甚至比在空气中的疲劳极限还高。

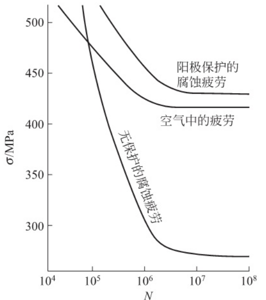


图3.23 阳极保护对Fe－13Cr合金在10%NH_4NO_3溶液中腐蚀疲劳的影响

5）改进设计

改变或降低应力均可提高材料抗腐蚀疲劳能力，如喷丸处理、高频淬火表面硬化处理等，在材料表面会形成压应力层。

3.9.6　腐蚀疲劳和 SCC 的比较

腐蚀疲劳与 SCC 的区别与联系见表 3－9。

表 3－9　腐蚀疲劳与 SCC 的比较

比较内容	SCC	腐蚀疲劳
材料	主要是合金，纯金属不发生，但即使合金元素非常微量也能引起开裂	只要存在腐蚀介质，纯金属也能发生腐蚀疲劳
应力	拉应力	交变应力
介质	特定材料和特定介质相结合，对应不同的 SCC	不需要材料-环境的特殊组合，只要存在腐蚀介质，就会发生
临界强度因子	存在临界强度因子值(有的材料也不明显)	不存在临界强度因子值，在腐蚀环境中循环次数增加，断裂总会发生
腐蚀断口	呈现脆性断裂形貌。由于腐蚀介质的作用，断口表面颜色呈黑色或灰黑色，往往可见腐蚀孔及二次裂纹	同时具有腐蚀(腐蚀孔、腐蚀产物)和疲劳(疲劳辉纹)的特征
腐蚀机理	由于受力的种类不同，总体上两者发生机理不同。但在各自代表性的机理中均强调了滑移带的溶解作用，对 SCC 是滑移-溶解-破裂模型机理，对腐蚀疲劳是滑移带优先溶解模型机理	


阅读材料3-4

工程实例：电站锅炉水冷壁管的腐蚀疲劳

电站锅炉膜式水冷壁是由光管中间焊接鳍片组成的，布置在炉膛四周，吸收炉内的辐射热量，是锅炉的主要辐射受热面，其向火侧受炉膛高温火焰的强烈辐射，管内有一定质量、流速的水及汽水混合物。试验材料取自某电厂锅炉水冷壁管，该炉系东欧制造的 BP－1025 型亚临界塔式中间再热低倍率循环锅炉，四角切圆燃烧：水冷壁入口水温 327℃，出口水温 363.3℃，管子材料 15CrMo、规格 ϕ30mm×5mm，机组累计运行约 9.5 万小时。

锅炉凝汽器泄漏、补给水质差、凝结水质差、焊口质量差等因素均可引起水冷壁管内壁腐蚀，使水冷壁管内壁产生较多的浅裂纹和腐蚀孔；在锅炉启停和调峰等负荷变化过程中，管子局部受外壁的约束，在管子背火侧内壁会产生较高的环向交变温差应力，该应力在这些内壁腐蚀孔处产生应力集中。当作用在内壁腐蚀孔等处的应力集中较大时，造成应力集中处的局部塑性应变，使局部造成热应力棘轮，该塑性应变随着锅炉启停和调峰等负荷的变化而拉压反复循环，造成低周疲劳。每次启停和调峰等循环造成该处疲劳损伤，使水冷壁管内壁应力集中处的钝化膜遭到破坏，当给水品质不佳时，该处遭到快速腐蚀，随着运行时间的延续，形成新的钝化膜。在锅炉负荷循环变化过程中，该处重复着“钝化膜被破坏—快速腐蚀—新钝化膜形成—腐蚀减缓—新钝化膜又被破坏”的历程，裂纹在该历程中不断扩展、长大，扩展至裂纹超过临界尺寸而失稳导致水冷壁管开裂泄漏。

资料来源：史志刚．电站锅炉水冷壁管腐蚀疲劳断口分析．金属热处理，2007(增刊)．

3.10 磨损腐蚀

3.10.1 磨损腐蚀的定义与分类

1. 磨损腐蚀

由于腐蚀介质与金属表面间的相对运动引起的金属加速破坏称为磨损腐蚀，简称磨蚀。大多数金属和合金在流动介质中，如气体、水溶液，有机体系、液态金属以及含有固体颗粒、含气泡的液体中，在机械力和电化学的共同作用下遭受磨损腐蚀。在高速液流的冲击下，金属表面的保护膜破损，将导致金属的腐蚀磨损加剧，硬度较低的金属(如铜、铅)更容易发生磨损腐蚀。

磨损腐蚀的常见外部特征是：存在局部性沟槽、波纹、圆孔和凹凸不平的形状，这些形状通常带有方向性，一般按流体的流动方向切入金属表面层，如水电站的水轮机、船舶的螺旋桨，热交换器的入口管、弯管、弯头等都会遭受到磨损腐蚀。

2. 磨损腐蚀的分类

根据相对运动物体性质的不同，磨损腐蚀可分为湍流腐蚀、冲击腐蚀、空泡腐蚀和微振腐蚀等。

3.10.2 湍流腐蚀

1. 湍流腐蚀的定义及特征

在设备或部件的某些特定部位，介质流速急剧增加而形成湍流，有湍流导致的腐蚀称为湍流腐蚀。湍流不仅加速了阴极表面去极剂的供应量，而且又附加一个流体对金属表面的切应力，这个高切应力能够把已经形成的腐蚀产物剥离并让流体带走。如果流体中含有气泡或固体颗粒，还会使切应力的力矩得到增强，使金属表面的磨损腐蚀更加严重。但磨损不是纯机械破坏，因为金属的阳极溶解为离子而不是以粉末状脱落。

湍流腐蚀常位于冷凝器或换热器管的入口处，流体从大截面流入小截面(如小口径管)时，产生湍流，引起管子入口处数十毫米处发生严重腐蚀。遭到湍流腐蚀的金属表面，常常呈现深谷或马蹄形的凹槽，一般按流体的流动方向切入金属表面层，蚀谷光滑没有腐蚀产物积存，这就是湍流腐蚀的特征。换热器入口管管壁湍流腐蚀的形态如图3.24所示。

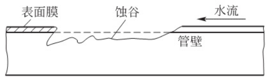


图3.24 换热器入口管管壁湍流腐蚀示意

构成湍流的条件除流体本身速度较大外，构件形状的不规则性也是引起湍流的一个重要因素，如泵叶轮、汽轮机叶片等会在一般流体速度条件下，形成局部湍流。

2. 湍流腐蚀的影响因素

湍流腐蚀的影响因素如下。

1）金属或合金的性质

材料耐湍流腐蚀性能主要取决于其表面保护层生成的难易与快慢程度、表面膜对机械破坏的抵抗力及膜破坏后的再生能力等，所以金属的性质及合金化对材料耐腐蚀性能有显著影响。此外，材料的硬度也很重要，一般软质的材料易于发生湍流腐蚀，也应注意有些热处理硬化手段析出沉积相，反而会降低材料的耐湍流腐蚀性。

2）介质

流体可以按照流速的大小分为层流和湍流。层流流速较慢，流体质点迹线有条不紊，一般流体雷诺数小于 2300；湍流流速较快，流体质点互相混杂，流速及压强有不规则涨落，雷诺数大于 2300。大多数情况下，介质流速增加，介质中反应物质(如氧)与金属表面接触的量增加，也使反应产物离开金属表面的速度增加，湍流腐蚀严重。然而，对形成保护膜的金属，供氧速度增加，反而对耐蚀性有利。流速增加，达到湍流状态，湍流液体会击穿紧贴金属表面的几乎静止的边界层，产生切应力。流体的切应力可以在剥除保护膜上起主要作用，增加材料的腐蚀速率。如图 3.25(a)所示，当流速为零或很低时，铝在发烟 HNO_3 中几乎不受腐蚀，这是因为铝在此介质中生成氧化铝钝化膜，当流速增大，由于部分氧化膜被剥除，腐蚀率不断增大。在相同介质中，347 型不锈钢随流速增大，腐蚀率反而下降(图 3.25(b))，这是由于该钢在静止的 HNO_3 中具有自催化腐蚀特性(阴极反应生成亚硝酸)，具有高的腐蚀速率。随着流速增大，腐蚀性亚硝酸盐被冲走，腐蚀率不断减小。

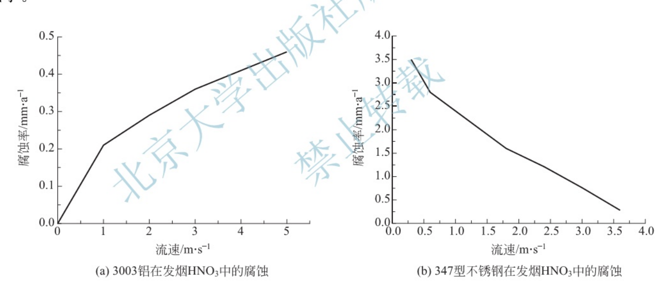


图 3.25　3003 铝和 347 型不锈钢在 42℃ 发烟 HNO_3 中的腐蚀

(腐蚀率为四个周期，每周期 24h 的平均结果)

另外，介质中悬浮的固体颗粒越多、越硬，湍流腐蚀速率越快。

3）与其他腐蚀共同作用

在湍流腐蚀中，往往存在其他局部腐蚀，如电偶腐蚀、缝隙腐蚀等，几种腐蚀共同作用，腐蚀速率剧增，后果十分严重。

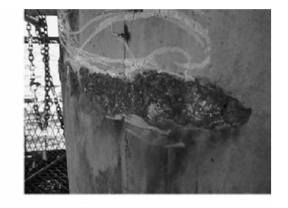
3. 湍流腐蚀的特例——冲击腐蚀

在输送流体的管道内，流体按水平或垂直方向运动时，管壁的腐蚀是均匀减薄的。在流体突然改变方向处，如管壁、U 形换热器的拐弯部分，其管壁就要比其他部位的管壁迅速减薄甚至穿洞，如图 3.26(a)所示。海洋采油平台部件被海水冲蚀(图 3.26(b))，这种

由高速流体或含颗粒、气泡的高速流体直接不断冲击金属表面所造成的腐蚀，称为冲击腐蚀，属于湍流腐蚀的一种特例。



(a) 弯管受冲击腐蚀示意图



(b) 海洋采油平台被海水冲蚀实物图

图 3.26 弯管受冲击腐蚀示意及冲蚀实物图

4. 控制湍流腐蚀的措施

控制湍流腐蚀的措施如下：

(1) 合理选材。对于易受湍流腐蚀的零件选用耐蚀性能良好的材料。通常在单相流中考虑易于钝化的材料，如不锈钢、钛合金等；在多相流可选用合金铸铁等。

(2) 改进设计。改进设计包括降低流速、减少湍流、加厚部件的易损部位或使其便于更换，防止其他局部腐蚀出现等。

(3) 控制环境。控制温度、pH 值、氧含量，添加缓蚀剂，过滤固体颗粒，去除溶解在溶液中的气体等。

(4) 表面处理与涂层保护。可以通过淬火、电子束或激光束进行表面强化处理，涂覆高聚物或弹性体，表面渗镀、电镀、热喷涂等。

(5) 阴极保护。在易受冲蚀处采用阴极保护，但在很高的流速下，冲蚀以机械破坏为主，阴极保护已经无效果。

3.10.3 空泡腐蚀

1. 空泡腐蚀的定义

空泡腐蚀(又称为空蚀或气蚀)是一种特殊形式的磨损腐蚀，是流体与金属构件高速相对运动，在金属表面局部区域产生涡流，伴随有气泡在金属表面迅速生成和溃灭，而导致材料破坏的现象。在水力透平机、水轮机叶片和船舶用螺旋桨的背面，常出现空泡腐蚀。

2. 空泡腐蚀的机理

空泡形成的条件比较复杂，当流体速度足够大时，它的静压力将低于液体的蒸气压力，于是流体中便有气泡产生(金属表面的微量气体和液体中的溶解气体可为气泡生成提供足够的气泡核)。

当螺旋桨和海水作高速相对运动时，由于螺旋桨的几何形状而造成涡流，在螺旋桨的前、后缘之间形成一个压力突变区。后缘产生负压，使流体的压力低于它的蒸气压，有气

泡在金属表面逸出。前缘是个高压区，流体迅速从低压区进入高压区，气泡受压而迅速破裂。这个过程使螺旋桨接触的流体呈现出乳白混浊的现象。气泡破灭时，对金属表面施加冲击波，有如“水锤”作用使金属表面膜不断地被锤破。在高流速和压力突变的情况下，气泡的形成和破灭所引起的锤击作用重复进行着，这种锤击作用的压力约可达 10^3 MPa，这个压力足以使金属发生塑性变形，导致膜破裂。

螺旋桨后的金属表面，由于发生气蚀而呈现紧密相连的空穴，外观上有些类似于点蚀，但表面显得十分粗糙，空穴的深度视腐蚀条件而异，有时局部地区还有裂纹出现。

目前认为，空泡腐蚀是电化学腐蚀和气泡破灭的冲击波对金属联合作用所造成的。或者可以把气蚀看作气泡形成与破灭交替进行的腐蚀。气蚀的历程如图 3.27 所示。其过程如下：

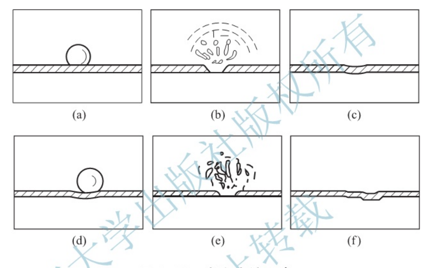


图 3.27 空泡腐蚀示意

金属表面膜上生成气泡；气泡破灭，其冲击波使金属发生塑性变形，导致膜的破裂；裸露金属表面腐蚀，再钝化；在同一地点生成新气泡；气泡再破灭，膜再次破裂；裸露的金属表面进一步腐蚀，再次钝化……这些步骤反复连续地进行，金属表面便形成空穴。由于许多气泡在金属表面的不同点上作用的结果，金属表面出现紧密相连的空穴。当金属表面的冲击功超过材料的极限强度时，金属表面便出现裂纹。表面膜的存在不是气蚀的必要条件。即使没有表面膜的存在，破灭的气泡的冲击能量也足以把金属锤成细粒，此时金属表面便呈海绵状。

3. 空泡腐蚀的控制措施

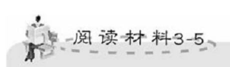
控制空泡腐蚀的措施如下：

(1) 改变设计以减小流体的动压差，可减轻气蚀的发生。

(2) 可选用抗空泡腐蚀的材料或精加工表面，因为光洁表面不提供形成空泡的核点。

(3) 用弹性保护层(塑料或橡胶)或阴极保护也是有效的。但阴极保护的效果不在于腐蚀速率的降低，而是在金属表面析出氢气泡时具有衬垫作用。

(4) 去除溶解在流体中的气体，可减轻空泡腐蚀的发生。



双相不锈钢空泡腐蚀研究进展

空蚀是由于液相中气泡溃灭时形成的冲击波和微射流所产生的巨大冲击压重复作用于材料表面引起的破坏。关于双相不锈钢空泡腐蚀的研究国内很少见到，国外有学者对此做过一些初步的探讨。C. T. Kwok 对 S32760(2507)和 S31803(2205)双相不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中的空蚀做了研究，试验设备采用超声波振动空蚀试验机，并以 S30400(00Cr18Ni10)、S31603(00Cr17Ni14Mo2)奥氏体不锈钢作为参照对象。4 种材料中，S32760 的空蚀失重最小，空蚀性能最好；S31803 的抗空蚀性能比 S30400 要差一些，但是强于 S31603 不锈钢。从总体来看，双相不锈钢的抗空蚀能力要优于奥氏体不锈钢。水流速度、温度、pH 值等环境因素对双相不锈钢的空蚀破坏也有影响：温度上升时，空蚀破坏程度增大，在 50℃时达到最大值，然后逐渐减小；在 pH 值为 9 的环境中，空蚀最为严重。热处理温度对双相不锈钢的耐空蚀性能也有一定的影响，固溶温度越高时，晶粒变得越粗大，恶化它的耐空蚀能力。此外，CrMnN 系不锈钢作为一种特殊的双相不锈钢，它的耐空蚀性能也受到人们关注，它具有非常优秀的耐空蚀性能，优于一般的水轮机所用材质，如 20SiMn、0Cr13Ni5Mo 等。

早期对双相不锈钢空蚀的研究发现，裂纹萌生于铁素体，而奥氏体阻碍了裂纹的扩展。因为体心立方的铁素体对应变速率比较敏感，容纳的应变较小，在空蚀过程中容易产生脆性断裂，它的存在对空蚀有不利的影响。面心立方的奥氏体在高应力作用下容易产生滑移和孪生引起的塑性变形，降低了应力集中的不均匀性，改善了材料的延展性和加工硬化能力，消耗了气泡溃灭产生的能量，延缓了空蚀的发生。但是空蚀是一个机理非常复杂的过程，尚未形成统一的认识，双相不锈钢中奥氏体对空蚀的影响目前并无定论。

由于双相不锈钢的空蚀性能与组织关系比较密切，所以，一些力学参数在一定程度上可以反映双相不锈钢的空蚀性能。有些研究认为，对于双相不锈钢在内的不锈钢而言，抗拉强度以及硬度的大小最能反映它们的空蚀性能，在抗拉强度接近时，发生马氏体相变的能力可以作为一种补充参数来表征空蚀性能。

资料来源：董飞. 双相不锈钢的磨损腐蚀与空泡腐蚀研究进展. 全面腐蚀控制，2009(1).

3.10.4 微振腐蚀

1. 微振腐蚀的定义

微振腐蚀是指承受载荷的两个相互接触的表面上由于反复的振动与滑动(反复的相对运动)所造成的破坏，又叫摩振腐蚀或微动腐蚀，它也是腐蚀磨损的一种特殊形式。它的一般待征是：一方面破坏金属零件，产生氧化物锈泥，把连接零件锈死；另一方面可能生成微量金属磨屑，其结果在金属表面出现麻点或沟槽，并在其周围出现腐蚀产物，使接触面超过允许的公差，导致紧配合零件的松动或微动配合零件的咬卡，严重时可能造成事故，产生的蚀孔还会导致疲劳裂纹的产生。

微振腐蚀在受振动的轴承、螺纹连接处、铆接处、键接处等部位经常发生。最常见的

例子是发生在滚珠轴承套与轴之间。它的必要条件是反复的相对运动，位移极小(一般 2～20μm)。而在连续运动的表面(如正常行驶汽车的轴承表面)上并不发生微振腐蚀。

2. 微振腐蚀的机理

大多数的微振腐蚀均在大气条件下进行，微振腐蚀涉及 3 个单元过程：冷焊、局部断裂和氧化。基于磨损和氧化的关系，有以下两种不同的微振腐蚀机理。

1）磨损-氧化机理

如图 3.28 所示，在承载金属表面上，某些微小的突出部分发生了冷焊。在相对运动过程中，冷焊区局部破裂，金属颗粒脱落下来。由于摩擦，颗粒被氧化，这些较硬的氧化物颗粒又起到磨料的作用，强化了磨损过程。该过程反复进行，导致金属损失，该机理强调了磨损。

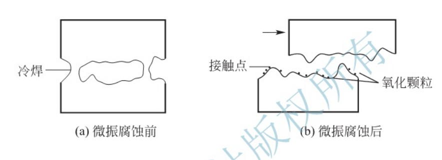


图 3.28　微振腐蚀的磨损-氧化机理示意

2）氧化-磨损机理

如图 3.29 所示，氧化-磨损机理认为，大多数金属本身已存在氧化膜，在往复运动中，突出部位的氧化膜在高压下局部破裂成碎片，暴露处的新鲜金属表面重新被氧化，或者冷焊。接触面的相对位移，使得该处膜又破裂，这一过程反复进行，导致微动腐蚀。该机理强调了氧化。

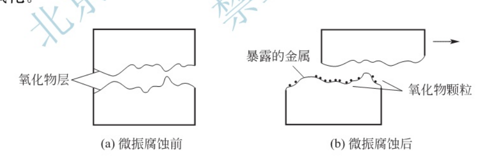


图 3.29　微振腐蚀的氧化-磨损机理示意

3. 微振腐蚀的控制措施

减少或抑制微振腐蚀，可从改善接触状况和消除相对滑动两方面考虑和采取相应措施。

(1) 在接触表面涂润滑油或脂，进行润滑，减小摩擦。

(2) 阻止接触面的相对滑动。增加接触面的法向压力，阻止相对微动，添加垫圈，吸收振动。条件允许，尽量采用焊接或粘接等工艺使连接件成为一个整体。

(3) 合理选材和表面强化，可采用表面磷化处理，还可选用硬质合金，用喷丸处理或冷加工以提高表面硬度等。

本 章 小 结

金属材料的腐蚀可分为全面腐蚀和局部腐蚀两大类。如果腐蚀是在整个金属表面上进行，称为全面腐蚀。如果腐蚀只集中在金属表面局部特定部位，其余大部分几乎不腐蚀，这种类型的腐蚀称为局部腐蚀。全面腐蚀和局部腐蚀具有不同的特征。全面腐蚀通常是均匀腐蚀，特征是腐蚀发生在整个金属表面，使金属减薄，最后破坏。局部腐蚀特点是阳极和阴极截然分开，腐蚀电池中的阳极反应和腐蚀剂的还原反应可以在不同地区发生，在腐蚀损坏事例中，因局部腐蚀造成的事故，要比全面腐蚀多得多。局部腐蚀包括点蚀、缝隙腐蚀、电偶腐蚀、晶间腐蚀、选择性腐蚀、应力腐蚀断裂、氢脆、腐蚀疲劳和磨损腐蚀。全面腐蚀按其腐蚀程度又可分为均匀的和不均匀的腐蚀。工程实际中多是不均匀腐蚀和局部腐蚀，其危害性远大于均匀腐蚀。不均匀腐蚀虽然同样发生在整个金属表面上，但各部分的腐蚀速率不尽相同。通常阳极区的面积很小，阴极区的面积较大，从而加剧局部阳极区的腐蚀。应力作用下的腐蚀因为多具突发性，容易引起突发性事故，受到了广泛的关注，并对它进行了深入的研究。

在每种腐蚀形态的讨论中，均是从它们的定义、特征、影响因素、机理及控制措施等方面展开的，学习中应注意把握。

综合练习

一、填空题

1. 提高不锈钢耐点蚀性能最有效的元素是________、________，________和________也有好的作用。

2. 为提高18－8奥氏体不锈钢耐晶间腐蚀性能，可加入合金元素____________、____________或降低____________元素浓度。

3. 降低不锈钢中____________、________，________杂质元素，可减小点蚀敏感性。

4. 防止丝状腐蚀的两个有效措施为____________和____________。

5. 不锈钢经焊接后18－8易发生____________腐蚀，1Cr18Ni9Ti易发生____________腐蚀。

6. 两异种金属材料在同一介质中接触，将发生____________腐蚀，________电位的金属材料将腐蚀加速，而________电位的金属材料将腐蚀减慢。

7. 发生应力腐蚀的3个基本条件是____________、____________、____________，应力腐蚀断裂分成3个阶段，依次为____________、____________、____________。应力腐蚀裂纹有____________和____________两种扩展途径。

8. α－黄铜是________元素在铜元素中的固溶体合金，向其中加入少量元素____________可以有效地防止其____________的选择性腐蚀。

9. 试列举出4种具有特定名称的典型的应力腐蚀断裂类型：________、________、

__________和_____________。

10. 氢在钢中的不可逆陷阱有________、________、________和________。

11. 在热交换器管的进口处，腐蚀现象频繁出现的原因是____________________。

二、判断题(你认为正确的在括号内画√，错误的在题后括号内画×)

1. 自钝化能力越强的金属和合金，其发生缝隙腐蚀的敏感性越大。(　　)
2. 腐蚀疲劳的裂纹多为沿晶界发展并伴有大量分支。(　　)
3. 铝合金一般不会发生点蚀或应力腐蚀断裂。(　　)
4. 在电偶腐蚀中，随阴、阳极面积之比增加，阳极金属的腐蚀速率增加。(　　)
5. 凡是可以降低 C_{cr} 和提高 C_T 的措施均可以减轻氢脆的敏感性。(　　)

三、选择题

1. “焊缝腐蚀”的腐蚀区域通常处在(　　)。
   A. 焊缝
   B. 紧贴焊缝两侧的母材
   C. 母材板上距离焊缝有一定距离的一条带上
2. 下列腐蚀形态属于缝隙腐蚀的是(　　)。
   A. 焊缝腐蚀　B. 刀线腐蚀　C. 丝状腐蚀　D. 黄铜脱锌
3. 铝合金经(　　)处理，可显著改善其耐应力腐蚀断裂性能。
   A. 固溶　B. 欠时效　C. 时效　D. 过时效
4. 下列氢损伤形式中，属于可逆氢脆的是(　　)。
   A. 氢腐蚀　B. 氢鼓泡　C. 氢化物型氢脆　D. 内部氢脆
5. “石墨化腐蚀”属于(　　)。
   A. 晶间腐蚀　B. 选择性腐蚀　C. 氢腐蚀　D. 电偶腐蚀

四、名词解释

全面腐蚀、局部腐蚀、点蚀、闭塞电池(自催化作用)、缝隙腐蚀、丝状腐蚀、晶间腐蚀、敏化处理、敏化温度、焊缝腐蚀、刀线腐蚀、黄铜脱锌、应力腐蚀开裂、氢损伤、氢腐蚀、氢鼓泡、腐蚀疲劳、湍流腐蚀、冲击腐蚀、空泡腐蚀、微振腐蚀。

五、思考题

1. 什么是电偶腐蚀效应，电偶序和电位序有什么不同?
2. 化学腐蚀和电化学腐蚀的区别和联系是什么?
3. 说明常用的材料腐蚀的控制方法。
4. 铜铆钉连接两块铁板，铁铆钉连接两块铜板，哪一种结构合理，说明原因。
5. 为什么丝状腐蚀是缝隙腐蚀的特殊形式? 其影响因素和主要控制措施有哪些?
6. 哪些金属材料容易产生选择性腐蚀? 说明黄铜脱锌的机理和控制办法。
7. 应力腐蚀断裂有哪些特征?
8. 说明金属中氢的来源和在金属中的存在形式。
9. 什么是可逆氢脆? 说明其特点。

六、综合题

1. 试论述18-8奥氏体不锈钢发生晶间腐蚀的原因，列举控制和减轻奥氏体不锈钢晶

间腐蚀的方法，并简要说明其道理。

2. 试论述 18－8 奥氏体不锈钢在含 Cl^- 水溶液中的点蚀机理。

3. 试论述 18－8 奥氏体不锈钢在含 Cl^- 水溶液中产生应力腐蚀断裂的机理。

4. 试论述 1Cr18Ni9 不锈钢在含 3.5%NaCl 水溶液中发生缝隙腐蚀的机理，并与其在同种溶液中发生点蚀的机理进行比较，说明其异同点。

5. 碳含量对奥氏体不锈钢的晶间腐蚀和应力腐蚀断裂的性能分别有何影响规律，说明原因。

6. 从金属材料、环境条件和力学条件 3 方面分析应力腐蚀断裂和腐蚀疲劳的差别。

7. 试列举 3 种常见的局部腐蚀，并指出易产生这些局部腐蚀的条件和材料。

七、计算题

暴露于海水中的 18－8 不锈钢中的一个蚀孔以每年 0.8cm 的深度增长，该速度相当于蚀孔底部流过多大的平均电流密度?

八、案例分析题

某化工厂装置一台锅炉给水换热器，换热器制造、检验、验收合格，于 2004 年 12 月投入运行使用。2005 年 6 月发现换热器壳程介质水蒸气中含有环乙烷，由于此换热器为固定管板式，所以断定是换热管与管板连接或换热管发生泄漏，于是将该换热器更换下来，水压试验检查出换热管严重泄漏，对换热管进行解剖，发现裂纹。备用换热器从 2005 年 6 月运行到 10 月，出现同样的现象。

锅炉给水换热器的技术特性见表 3－10，换热器结构壳体、换热器、管板的材料依次为 16Mn、0Cr18Ni9、16Mn。

表 3－10　换热器的技术特征

名　　称	管程	壳程	名　　称	管程	壳程
工作压力/MPa	1.95	0.8	焊缝系数	0.85	0.85
工作温度/℃	215/166	240/185	换热面积/m^2	503	
物料名称	环乙烷	水蒸气	设备重量/kg	16498	
腐蚀裕度/mm	0	2	容器类别	二类	

试回答下列问题：

(1) 根据给出的材料，判定发生腐蚀的类别。

(2) 结合材料指明发生该腐蚀需满足哪些条件。

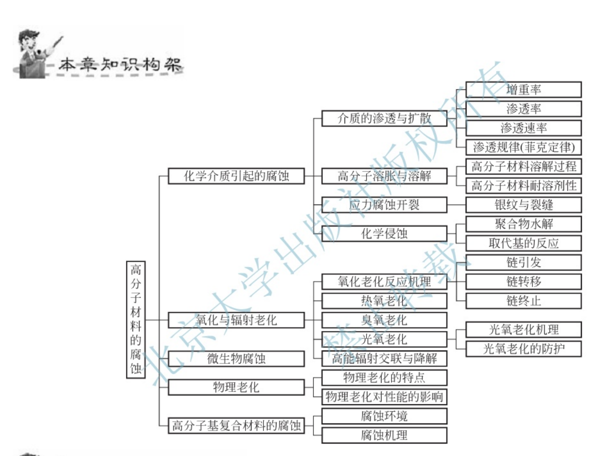
(3) 给出本例防止该腐蚀的控制方法。

资料来源：胡丽莉. 不锈钢换热管应力腐蚀实例及分析. 化工装备，2007(4).

第 4 章

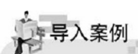
高分子材料的腐蚀理论

本章知识构架



本章教学目标与要求

- 理解介质的渗透与扩散规律，掌握影响高聚物渗透性能的因素。
- 理解高分子的溶解过程，掌握高分子材料的耐溶剂性。
- 了解高分子材料应力腐蚀开裂的特点，理解银纹与裂缝及高分子应力腐蚀开裂机理，了解其影响因素。
- 理解高分子材料的溶剂分解反应，了解高分子材料取代基的反应。
- 理解高聚物的氧化老化机理，掌握高分子自由基反应的过程；了解高分子材料的热氧老化，掌握其防止措施；理解高分子材料的臭氧老化与稳定。
- 理解光氧老化机理，掌握光氧老化的防护措施。
- 了解高分子材料高能辐射降解与交联；理解微生物腐蚀的特点与防护措施；了解高聚物物理老化的特点和对性能的影响。
- 了解高分子基复合材料的腐蚀环境，理解高分子基复合材料的腐蚀机理。



索尼突出的节能技术

1. 开发植物塑料的产品

索尼开发了以植物中的淀粉为主要原料的植物塑料，并成功应用于制造框体和包装材料等。植物塑料的优点有以下几方面：减少使用有可能枯竭的石油；种植的植物其光合作用可以吸收二氧化碳；通过一般的再生处理可分解成混合肥料；塑料通过化学循环最终转化成乳酸。

2. 包装材料

在包装方面，索尼也尽量考虑节约资源。索尼已于1999年开始在其日本工厂全面推行了环保包装的计划，减少使用泡沫塑料，引入杂志回收纸，减少使用塑料袋，推广无VOC(挥发性有机化合物)植物油型胶印墨水。

3. 再生泡沫塑料

索尼从果汁工厂的橘子皮中，提取了一种叫做柠烯的物质，它可以溶解泡沫塑料。装满柠烯的卡车，一边回收泡沫塑料，一边将其溶解。因为是纯天然的成分，所以不会对环境产生污染，并且可以百分之百地再生。

问题：

(1) 植物塑料和纸包装材料在日常环境下发生的降解属于何种腐蚀类型?

(2) 根据泡沫塑料溶于橘子皮提取物这一事例，说明为防止泡沫塑料腐蚀，其应避免在什么环境中使用?

4.1 概　　述

高分子材料包括塑料、橡胶、合成纤维、合成涂料、合成胶粘剂5类，高分子材料以其优异的性能被广泛地应用于日常生活和工程结构中。高分子材料在一般的使用环境下具有较好的耐蚀性，但这并不是说它们在任何环境下都耐蚀，与金属材料相比，大部分高分子材料在酸、碱和盐的水溶液中具有较好的耐蚀性，但在有机介质中其耐蚀性却不如金属，橘子皮挤出的水就能溶解聚苯乙烯泡沫塑料，有些塑料在无机酸、碱溶液中也会很快被腐蚀，如尼龙只能耐较稀的酸、碱溶液，而在浓酸、浓碱中则会遭到腐蚀。

高分子材料的腐蚀一般称之为老化，是指高分子材料在制备、加工、储存和使用过程中，由于内外因素的综合作用，其物理、化学性能和力学性能逐渐变坏，以至最后丧失使用价值的现象。这里的内因指高聚物的化学结构、聚集态结构及制备、加工条件等；外因指物理因素、化学因素、生物因素等。高分子材料老化的主要外在表现见表4-1。

表4-1　高分子材料腐蚀(老化)的外在表现

外观	物理性能	力学性能	电性能
污渍	溶解性	抗张强度	绝缘电阻
斑点	溶胀性	弯曲强度	电击穿强度

（续）

外观	物理性能	力学性能	电性能
银纹	流变性能	抗冲击强度	介电常数
裂缝	耐寒性能	—	—
喷霜	耐热性能	—	—
粉化	透水性能	—	—
光泽变化	透气性能	—	—
颜色变化	—	—	—

高分子材料的腐蚀可分为物理腐蚀与化学腐蚀两类。高聚物的物理腐蚀仅指由于物理作用而发生的可逆性的变化，是高聚物在使用环境中由不平衡体系向平衡体系自发的转变，只涉及高分子聚集态结构的改变而不涉及分子内部结构的改变。化学腐蚀是指化学介质或化学介质与其他因素(如力、光、热等)共同作用下所发生的高分子材料被破坏的现象。高分子材料常见的化学腐蚀形式见表 4-2。

表 4-2　高分子材料的化学腐蚀形式

环境条件		腐蚀形式	环境条件		腐蚀形式
化学	其他		化学	其他	
氧	中等温度	化学氧化	水及水溶液	应力	应力腐蚀
氧	高温	燃烧	水或水汽	微生物	生物腐蚀
氧	紫外线	光氧化	—	热	热解
水及水溶液	—	水解	—	辐射	辐射分解
大气中氧/水汽	室温	风化			

发生化学腐蚀时，高聚物主要发生主键的断裂，即分子链的破坏，有时次价键的破坏即分子间的解离也属化学腐蚀。化学腐蚀分为因物理过程引起的腐蚀和因化学过程引起的腐蚀两类。物理过程引起的化学腐蚀没有化学反应发生，多数是次价键被破坏，主要表现为渗透破坏、溶胀与溶解、应力腐蚀开裂等。渗透破坏指高分子材料用作衬里，当介质渗透穿过衬里层而接触到被保护的基体(如金属)时，所引起的基体材料的破坏；溶胀和溶解是指溶剂分子渗入材料内部，破坏大分子间的次价键，与大分子发生溶剂化作用，引起的高聚物的溶胀和溶解；应力腐蚀开裂指在应力与介质(如表面活性物质)共同作用下，高分子材料出现银纹，并进一步生长成裂缝，直至发生脆性断裂。

化学过程引起的化学腐蚀发生了化学反应，由此产生了不可逆的主键断裂。腐蚀中发生的化学反应主要是大分子的降解和交联。

“降解”一词，对高分子来讲很容易理解，即聚合物分子链被断裂成较小部分的反应。降解反应与其形成的过程类似，但一个是由小变大，另一个是由大变小。研究降解具有重大意义，了解降解过程的机理和规律，可在控制相应的条件下有效地防止发生我们所不希望的降解的发生，同时在某些领域又可以使得高聚物能够产生降解，达到废旧物品回收利用和保护环境的目的。

总的来说，导致降解反应发生的原因一是热、二是光、三是氧、四是机械力，因此聚合物降解的类型主要有热降解、光降解、氧降解、机械降解及化学降解等。在降解方式

上，大致有解聚、无规降解和上述二者的综合等3种，所谓解聚指的是先在高分子末端断裂，产生活性较低的自由基，然后按连锁机理迅速逐一脱出单体，而无规断链时，主链任何位置都可能发生断裂。

交联反应是指线型高分子链通过链间化学键的生成而变为体型结构的大分子反应。交联反应属于引起聚合物分子量增大的反应，在形成不溶解、不熔化的体型结构时，分子量可以被看做是无限大的。交联反应的交联机理类型很多，但总的来说可分为通过共聚反应而导致的交联、通过大分子官能团的反应而产生的交联和通过大分子游离基的结合而形成的交联等3类。

降解和交联对高聚物的性能都有很大的影响。降解使高聚物的分子量下降，材料变软发粘，抗张强度和模量下降；交联使材料变硬、变脆、伸长率下降、弹性降低等。

高分子材料的腐蚀与金属腐蚀有本质的区别。对于在腐蚀性介质中发生的腐蚀现象而言，由于金属是导体，腐蚀时多以金属离子溶解进入电解质溶液的形式发生，因此在大多数情况下金属腐蚀可用电化学过程来说明；高分子材料一般情况下不导电，也不以离子形式溶解入溶剂中，因此其腐蚀过程难以用电化学规律来说明。此外，金属的腐蚀过程大多在金属的表面发生，随着腐蚀的进行逐步向深处发展；而对于高分子材料，其周围的腐蚀性介质(气体、液体等)向材料内渗透扩散是腐蚀的主要原因，同时，高分子材料中的某些小分子组分(如增塑剂、稳定剂等)从材料内部向外扩散迁移而溶于介质中也是引起高分子材料腐蚀的原因之一。

4.2 高分子材料腐蚀机理

4.2.1 化学介质引起的腐蚀

化学介质引起的腐蚀是由于腐蚀性化学介质渗入高分子材料内部，使材料发生溶解破坏或引起化学反应而造成的。在存在应力的使用环境中，高分子材料也可能发生应力腐蚀断裂现象。高分子材料及其腐蚀产物都是大分子，运动较困难，难于向介质扩散，所以高分子材料的腐蚀是由介质小分子的扩散来控制的。

由于高分子材料发生腐蚀的速率主要取决于介质分子向材料内部扩散的速率，因此，研究介质的渗透与扩散规律很重要。

1. 介质的渗透与扩散作用

1）表征渗透与扩散程度的参数

高分子材料被气体或液体(小分子)透过的性能称为渗透性(permeability)。表征腐蚀性介质在高分子材料中的渗透程度的参数主要有材料的增重率、渗透率和渗透速率等。

评价材料的耐介质腐蚀性时，经常用材料的增重率或失重率来表征，分别称之为增重法或失重法。增重法适用于腐蚀产物溶出很少的高分子材料，而失重法适用于腐蚀产物易于溶出的情况。

增重率是指渗入的介质质量 q 与样品原始质量的比值，其意义是单位质量的材料所吸收的介质的质量。但在实际中，增重率实质上是介质向材料内渗透和材料组成物质、腐蚀

产物逆向溶出的总的表现。在溶出量较大的情况下，仅凭增重率来表征材料的渗透性能进而说明腐蚀行为常会导致错误的结论，不过，考虑到防腐蚀高分子材料的耐腐蚀性一般都较好，大多数情况下向介质溶出的量很少，可以忽略，所以，可将浸渍增重率看作纯粹是由介质向材料渗透而引起的，因此，在高分子材料受介质侵蚀时，可以用浸渍增重率来评定材料的渗透与扩散性能。

渗透率是指渗入的介质质量 q 与样品总表面积 A 的比值，其意义是材料的单位表面积所吸收的介质的质量。腐蚀性介质渗入材料内部时是通过样品表面进入的，渗入速率在很大程度上依赖于样品总表面积 A，因此使用单位表面积的渗入量 q/A 来描述高聚物的渗透规律在浸渍初期比增重率更符合实际。

介质的渗透与扩散是和时间相关的动态过程，为具体研究介质渗透与扩散的规律，将单位时间内通过单位面积渗透到材料内部的介质质量定义为渗透速率或扩散通量，以 J 表示，其表达式为

$$J=\frac{q}{At} \tag{4-1}$$

2）渗透与扩散规律的表征

在气体或液体中，物质的传输可以通过扩散与对流两种方式，而在固体中物质的扩散是物质传输的唯一方式。表征物质内部扩散现象的物理方程是菲克定律。在恒稳态扩散条件下，也就是材料内部各处的介质浓度不随时间变化的条件下扩散规律可由菲克第一定律来表征，即

$$J=-D\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x} \tag{4-2}$$

式中，J 为渗透速度；D 为扩散系数；$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}$为浓度梯度；“—”号表示扩散方向为浓度梯度的反方向，即扩散由高浓度区向低浓度区进行。

菲克第一定律表明，只要体系中存在浓度梯度就会发生扩散与渗透，扩散方向为从高浓度区向低浓度区扩散，而且渗透速度与浓度梯度成正比。

若渗透介质呈气态时，可用该介质的蒸气压 p 表示其浓度，$C=Sp$，式中 S 为溶解度系数。实际中 S 可作为常数处理(即认为浓度与压力呈线性关系)，这时可对菲克第一定律进行变换

$$J=-D\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}=-D\frac{\mathrm{d}Sp}{\mathrm{d}x}=-DS\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}=-P\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} \tag{4-3}$$

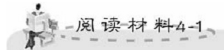
式中，$P=DS$ 为渗透系数。

因此，气体在高分子材料内的渗透能力，也可用渗透系数 P 来表征。气体的渗透速度与扩散系数 D、溶解能力 S 有关。介质的扩散系数大，溶解能力强，渗透就容易，材料就易于腐蚀。一般来说，橡胶弹性体的 P 最大，其次是无定形的塑料，然后是半结晶的塑料。

菲克第一定律讨论的是恒稳态扩散的情况，实际中的大多数扩散过程都在非恒稳态$\left(\text{即}\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}\neq 0\right)$条件下进行，这种情况下可用菲克第二定律来描述

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{4-4}$$

式(4-4)是一个二阶线性偏微分方程，它给出了 $C=f(t, x)$ 的函数关系。采用此方程解决扩散问题时，最主要的是搞清扩散过程的初始条件和边界条件，利用边界条件和初始条件可求出该方程的通解，利用通解可解决具体扩散问题。式(4-4)也可由数值方法进行解析，具体方法包括有限差分方法和有限元方法等。



用经验公式计算渗透规律

不管采用解析方法还是数值方法，想非常精确地得到某一渗透过程的具体规律还是非常困难的，采用实验方法测量扩散系数，进而应用经验公式研究扩散运动的规律则比较方便。例如，对于平板形的试件，可以证明在恒温、恒压条件下，渗入量(即增重)与渗透时间 t 的关系，在浸渍初期($q/Q<0.55$)由式(4-5)决定

$$\frac{q}{Q}=A\sqrt{\frac{Dt}{L^2}} \tag{4-5}$$

式中，Q 为无限长时间后介质的渗入量，即平衡增重；L 为试样厚度的一半；A 为比例常数。

式(4-5)等号两边取对数，有

$$\ln(q/Q)=\ln q-\ln Q=\frac{1}{2}\ln t+\left(\frac{1}{2}\ln D-\ln L+\ln A\right) \tag{4-6}$$

以 $\ln(q/Q)$ 或 $\ln q$ 对 $\ln t$ 作图，其斜率为1/2。A 易于确定，L 与 t 由实验测得，因此由该曲线的截距可求扩散系数。

在浸渍后期($q/Q>0.55$)，有

$$\ln(1-q/Q)=-BDt/L^2 \tag{4-7}$$

式中，B 为比例系数。

在测得无限长时间的平衡增重 Q 与 t 时间的增重 q 后，由 $\ln(1-q/Q)$ 对 t 作图，从曲线的斜率即可求得扩散系数。

资料来源：孙秋霞. 材料腐蚀与防护. 北京：冶金工业出版社，2002.

3) 影响渗透性能的因素

体系的渗透能力取决于渗透介质的浓度分布及在材料内的扩散系数，而扩散系数是由介质与高聚物共同决定的。

(1) 高聚物本身结构的影响。介质分子在高聚物中的扩散，与材料中存在的空位和缺陷的多少有关。空位和缺陷越多，扩散越容易。因此，凡影响材料结构紧密程度的因素，均影响扩散系数。例如，提高高聚物的结晶度、交联密度及取向程度，均会使结构变得更加致密，故可使扩散运动变得更加困难。

(2) 介质的影响。介质分子大小、形状、极性和介质的浓度等因素影响介质在高分子材料中的扩散速度。在其他因素一定时，介质的分子越小，与高分子的极性越接近，则介质的扩散越快。大多数扩散物质的分子尺寸在0.2～0.5nm之间(表4-3)，分子尺寸越大，扩散越慢，在图4.1中可以看出各种渗透介质的尺寸对渗透系数的影响，还可以看出弹性体(天然橡胶，NR)比非晶态聚合物(硬聚氯乙烯，PVC)的扩散系数大。

表 4-3　各种渗透介质的直径

分子	直径/nm	分子	直径/nm
He	0.26	C_2H_4	0.39
H_2	0.289	Xe	0.396
NO	0.317	C_3H_8	0.43
CO_2	0.33	$n-C_4H_{10}$	0.43
Ar	0.34	CF_2C_{12}	0.44
O_2	0.346	C_3H_6	0.45
N_2	0.364	CF_4	0.47
CO	0.376	$i-C_4H_{10}$	0.50
CH_4	0.38	—	—

介质浓度的影响有两种不同的情况：若介质与高分子材料发生反应，一般随介质浓度升高而使扩散加快；若二者不发生反应，则腐蚀介质中起主要作用的是水，介质浓度越大，水化作用消耗的水分子越多，主要起扩散作用的水分子越少，从而使扩散越慢。

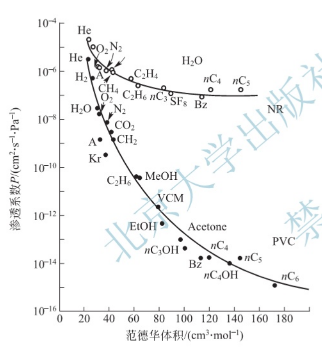


图 4.1　不同介质在聚氯乙烯中和天然橡胶中的扩散系数

(3) 温度的影响。温度对扩散运动影响较大。随着温度升高，大分子的热运动加剧，使高分子材料中的空隙增多，同时介质分子的热运动能力也提高，两种因素均使介质的扩散速度加快。

(4) 其他因素的影响。高分子材料中的添加剂，因其种类、数量及分布状况等都会不同程度地影响高分子材料的抗渗能力。此外，高分子材料在二次加工(如加热成型、热风焊接)后其聚集态结构(取向、结晶等)，孔隙率及内应力分布等均发生变化，故一般都会降低材料的抗渗性能。

2. 溶胀与溶解

1) 高分子材料的溶解过程

高分子与溶剂分子的尺寸相差悬殊，两者的分子运动速度也差别很大，溶剂分子能比较快地渗透进入高聚物，而高分子向溶剂的扩散却非常慢，造成高分子溶解存在热力学复杂和动力学缓慢两个特点。当高聚物与溶剂混合时，体系中存在 3 种运动单元：①溶剂小分子；②分子链段；③整个大分子。这样，高聚物溶解过程要经过溶胀和高分子分散两个阶段。先是溶剂分子渗入高聚物内部，使高聚物体积膨胀，称为"溶胀"，然后才是高分子均匀分散在溶剂中，形成完全溶解的、分子分散的均相体系。高聚物溶解过程如图 4.2 所示。



图 4.2　高聚物的溶解过程示意

高聚物之所以出现溶胀现象，是由于高分子的平均分子量很大，分子链很长，而且存在链的纠缠，而溶剂小分子分子量相对很小，两者的运动速度差别很大。溶剂小分子能很快地进入到高聚物中，因为链段的尺寸与溶剂接近，使得链段很快发生运动，但高分子链要克服彼此纠缠和强的相互作用而向溶剂扩散非常慢。所以出现与小分子溶解不同的溶胀现象。

高聚物溶胀的结果在宏观上使体积显著膨胀，虽仍保持固态性能，但强度、伸长率急剧下降，甚至丧失其使用性能。硬聚氯乙烯因水分的渗入使力学性能下降的情况如图 4.3 所示。可见，溶胀和溶解对材料的机械性能有很强的破坏作用，所以在防腐使用中，应尽量防止与减少溶胀和溶解的发生。

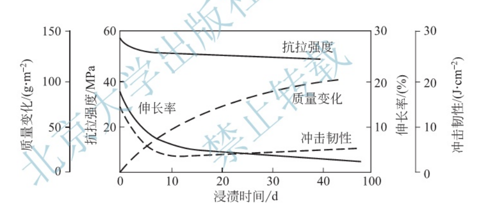


图 4.3　硬聚氯乙烯中水的渗入量及其对性能的影响

大多数高聚物在溶剂的作用下都会发生不同程度的溶胀。在溶胀阶段，溶胀现象的发生是由表及里进行的。当高聚物被溶胀后，可以有两种发展结果：一种是无限溶胀以至溶解；另一种是有限溶胀。

是否所有的大分子都能溶解，这主要由高分子的结构而定。

凡属于线型的高聚物，在合适的溶解条件下，只要溶剂量足够最终都能达到溶解。

线型非晶高聚物溶于它的良溶剂并无限吸收溶剂，直到完全溶解成均匀的真溶液，溶解也可以看成是无限溶胀的结果故称“无限溶胀”。由于大分子运动速度很慢，溶解均匀需要足够长的时间，有时需要几天或几星期才能达到热力学平衡。

凡属于体型的高聚物都不能溶解，只能溶胀。

因为体型高聚物为三维网状结构，一块高聚物就相当于一个大分子链，交联键不能打开。所以它吸收溶剂后，溶胀到一定限度，不论再持续多长时间，吸收的溶剂量都不再增加而达到平衡，体系始终保持两相状态，体积不再变化，此现象称为“有限

溶胀”。在有限溶胀的情况下只存在小分子和链段的运动。由于化学交联键的存在，链段的运动使得体系产生了反抗网络张开的力，当渗透压和张力平衡时就达到了溶胀平衡。

高聚物的溶解度与它的分子量有关，分子量大的溶解度小，分子量小的溶解度大。对交联高聚物来说，交联度大的溶胀度小，交联度小的溶胀度大。

非晶态高聚物聚集得比较松散，分子间隙大，分子间的相互作用力较弱，溶剂分子易于渗入到高分子材料内部。若溶剂与高分子的亲和力较大，就会发生溶剂化作用，使高分子链段间的作用力进一步削弱，间距增大。结晶态高聚物的分子链排列紧密，分子链间作用力强，溶剂分子很难渗入并与其发生溶剂化作用，因此，这类高聚物很难发生溶胀和溶解。即使可能发生一定的溶胀，也只能从其中的非晶区开始，逐步进入晶区，速度要慢得多。

晶态高聚物的晶相部分为热力学稳定的相态，所以它的溶解需要两个过程：首先吸热使分子链开始运动，破坏晶格；接着被破坏了晶格的高聚物与溶剂作用，像非晶态那样先溶胀再溶解。

晶态中又分极性的和非极性的。对于非极性结晶高聚物，在常温下不能溶解，只有在其熔点附近，晶格被破坏后，与溶剂作用才能发生溶解。所以许多加聚型晶态高聚物如PE、PP总是在有良溶剂并且加热到熔点附近的情况下才能溶解。对于一些缩聚反应所得的晶态高聚物，它们的极性一般都很强，在适当的强极性溶剂中室温下也可溶解。其原因是结晶聚合物中非晶部分与溶剂接触时，两者强烈的相互作用(如生成氢键)，放出大量的热，此热量使结晶部分的晶格破坏，然后经溶剂化作用而溶解。

2）高分子材料的耐溶剂性

在制备高聚物的溶液时，一般依据以下几条原则选择合适的溶剂，因此为避免高分子材料因溶胀、溶解而受到溶剂的腐蚀，在选用高分子材料时，也可依据以下几条原则选择合适的耐溶剂腐蚀的高分子材料。

(1) 相似相溶原则。极性大的溶质易溶于极性大的溶剂，极性小的溶质易溶于极性小的溶剂。这一原则在一定程度上可用来判断高分子材料的耐溶剂性能。

天然橡胶、无定型聚苯乙烯、硅树脂等非极性高聚物易溶于汽油、苯和甲苯等非极性溶剂中，而对于醇、水、酸碱盐的水溶液等极性介质，耐蚀性较好，对中等极性的有机酸、酯等有一定的耐蚀能力。

极性高分子材料如聚醚、聚酰胺、聚乙烯醇等不溶或难溶于烷烃、苯、甲苯等非极性溶剂中，但可溶解或溶胀于水、醇、酚等强极性溶剂中。

中等极性的高分子材料，如聚氯乙烯、环氧树脂、氯丁橡胶等对溶剂有选择性的适应能力，但大多数不耐酯、酮、卤代烃等中等极性的溶剂。

一般来说，溶剂与大分子链节结构类似时，常具有相近的极性，并能相互溶解。

极性相似原则并不严格，如聚四氟乙烯为非极性，但却不能溶于任何冷、热溶剂。

(2) 溶度参数相近原则。溶度参数是纯溶剂或纯聚合物分子间内聚力强度的度量。对非极性或弱极性而又未结晶的高聚物来说要使溶解过程自动进行，通常要求高聚物与溶剂的溶度参数尽量接近。一些高聚物和溶剂的溶度参数分别见表4-4和表4-5。

表 4-4 某些高聚物溶度参数的实验值

高聚物	δ/($J^{1/2}\cdot cm^{-3/2}$)	高聚物	δ/($J^{1/2}\cdot cm^{-3/2}$)	高聚物	δ/($J^{1/2}\cdot cm^{-3/2}$)
聚甲基丙烯酸甲酯	18.8～19.4	聚硫橡胶	18.4～19.2	硝基纤维素	17.4～23.6
聚丙烯酸甲酯	20.1～20.7	聚二甲基硅氧烷	14.9～15.5	聚丁二烯/丙烯腈	
聚醋酸乙烯酯	19.2	聚苯基甲基硅氧烷	18.4	82/18	17.8
聚乙烯	16.2～16.6	聚丁二烯	16.6～17.6	75/25～70/30	18.9～20.3
聚苯乙烯	17.8～18.6	聚四氟乙烯	12.7	61/39	21.1
聚异丁烯	15.8～16.4	聚三氟氯乙烯	14.7	聚乙烯/丙烯橡胶	16.2
聚异戊二烯	16.2～17.0	聚氯乙烯	19.4～20.5	聚丁二烯/苯乙烯	
聚对苯二甲酸乙二酯	21.9	聚偏氯乙烯	25.0	85/15-87/13	16.6～17.4
聚己二酸己二胺	25.8	聚氯丁二烯	16.8～19.2	70/26-72/28	16.6～17.6
聚氨酯	20.5	聚丙烯腈	26.0～31.5	60/40	17.8
环氧树脂	19.8～22.3	聚甲基丙烯腈	21.9	—	—

表 4-5 常用溶剂的溶度参数

溶剂	δ/($J^{1/2}\cdot cm^{-3/2}$)	溶剂	δ/($J^{1/2}\cdot cm^{-3/2}$)	溶剂	δ/($J^{1/2}\cdot cm^{-3/2}$)
二异丙醚	14.3	邻二甲苯	18.4	丙腈	21.9
正戊烷	14.4	乙酸乙酯	18.6	吡啶	21.9
异戊烷	14.4	1，1-二氯乙烷	18.6	苯胺	22.1
正己烷	14.9	甲基丙烯腈	18.6	二甲基乙酰胺	22.7
二乙醚	15.1	苯	18.7	硝基乙烷	22.7
正庚烷	15.2	三氯甲烷	19.0	环己醇	23.3
正辛烷	15.4	丁酮	19.0	正丁醇	23.3
环己烷	16.8	四氯乙烯	19.2	异丁醇	23.9
甲基丙烯酸丁酯	16.8	甲酸乙酯	19.2	正丙醇	24.3
氯乙烷	17.4	氯苯	19.4	乙腈	24.3
1，1，1-三氯乙烷	17.4	苯甲酸乙酯	19.8	二甲基甲酰胺	24.8
乙酸戊酯	17.4	二氯甲烷	19.8	乙酸	25.8
乙酸丁酯	17.5	顺式二氯乙烯	19.8	硝基甲烷	25.8
四氯化碳	17.6	1，2—二氯乙烷	20.1	乙醇	26.0
正丙苯	17.7	乙醛	20.1	二甲基亚砜	27.4
苯乙烯	17.7	萘	20.3	甲酸	27.6
甲基丙烯酸甲酯	17.8	环己酮	20.3	苯酚	29.7
乙酸乙烯酯	17.8	四氢呋喃	20.3	甲醇	29.7
对二甲苯	17.9	二硫化碳	20.5	碳酸乙烯酯	29.7
二乙基酮	18.0	二氧六环	20.5	二甲基砜	29.9
间二甲苯	18.0	溴苯	20.5	丙二腈	30.9
乙苯	18.0	丙酮	20.5	乙二醇	32.1
异丙苯	18.1	硝基苯	20.5	丙三醇	33.8
甲苯	18.2	四氯乙烷	21.3	甲酰胺	36.4
丙烯酸甲酯	18.2	丙烯腈	21.4	水	47.3

一般地，高聚物与溶剂的溶度参数差$|\delta_1-\delta_2|>3.5\sim4.1J^{1/2}\cdot cm^{-3/2}$时，高聚物就不会溶解。根据溶度参数差可将高聚物的耐溶剂性分为3级：

$|\delta_1-\delta_2|>5.1J^{1/2}\cdot cm^{-3/2}$，耐腐蚀；

$|\delta_1-\delta_2|>3.5\sim5.1J^{1/2}\cdot cm^{-3/2}$，尚耐腐蚀，或有条件的耐腐蚀；

$|\delta_1-\delta_2|<3.5J^{1/2}\cdot cm^{-3/2}$，不耐腐蚀。

因此，从溶剂与高聚物的溶度参数即可判断非极性高分子材料的耐溶剂能力，差值大时耐溶剂性好。

至于混合溶剂，其溶度参数δ_m可由纯溶剂溶度参数δ_A、δ_B与其体积分数V_A、V_B求得

$$\delta_m=\delta_A V_A+\delta_B V_B \tag{4-8}$$

必须指出，溶度参数相近原则，只适用于非极性体系，对于极性较强或能生成氢键的体系则不完全适用。对极性高分子或极性溶剂，应将溶度参数分为极性部分的溶度参数和非极性部分的溶度参数。所以极性高分子的溶剂选择，不但要求总的溶度参数相近，而且要求极性部分和非极性部分的溶度参数也分别相近，这样才能很好的溶解。

(3) 溶剂化原则。高聚物的溶胀和溶解与溶剂化作用相关。所谓溶剂化作用，就是指溶质和溶剂分子之间的作用力大于溶质分子之间的作用力，致使溶质分子彼此分离而溶解于溶剂中。研究表明，当高分子与溶剂分子所含的极性基团分别为亲电基团和亲核基团时，就能产生强烈的溶剂化作用而互溶。常见的与高分子和溶剂有关的亲电、亲核基团依强弱次序列举如下。

亲电基团：

$—SO_2OH>—COOH>—C_6H_4OH>=CHCN>=CHNO_2>=CHONO_2>—CHCl_2>=CHCl$

亲核基团：

$$—CH_2NH_2>—C_6H_4NH_2>—CON(CH_3)_2>—CONH—>\equiv PO_4$$
$$>—CH_2COCH_2—>—CH_2OCOCH_2—>—CH_2OCH_2—$$

具有相异电性的两个基团，极性强弱越接近，彼此间的结合力就越大，溶解性也就越好。例如，硝酸纤维素含亲电基团硝基，故不适宜应用于含亲核基团的丙酮、丁酮等环境中。如果溶质所带基团的亲核或亲电能力较弱，即在上述序列中比较靠后，溶解不需要很强的溶剂化作用，则可溶解它的溶剂较多。例如PVC，$=CHCl$基团只有弱的亲电性，可溶于环己酮、四氢呋喃中，也可溶于硝基苯中，因此使用PVC时就应注意规避上述环境。如果聚合物含有很强的亲电或亲核基团，其溶于含相反基团系列中靠前的物质中。例如，尼龙-66含有强亲核基团酰胺基，要以甲酸、甲酚、浓硫酸等作为溶剂。含亲电基团的聚丙烯腈，则要用含亲核基团$—CON(CH_3)_2$的二甲基甲酰胺作为溶剂，这些在材料选择时都是应该考虑的。

氢键形成是溶剂化的一种重要的形式，形成氢键有利于溶解，从而使得耐溶剂性下降。

将上述三原则结合起来考虑，以判断高聚物的耐溶剂性，准确性可达95%以上。

3. 应力腐蚀断裂

1) 应力腐蚀断裂的特点

材料存在于介质环境中，即使材料不受外力，存在的内应力也能引发材料表面开裂或

龟裂现象。这种应力与腐蚀介质协同作用，在比空气中的断裂应力或屈服应力低得多的应力下发生的开裂称为应力腐蚀断裂(SCC)。

SCC是应力和介质的双重作用，这种应力包括外加应力和材料内的残余应力。所说的介质，广义上包括液体、蒸气、固体介质，这里指更具实际意义的液体环境介质。

SCC是一种从表面开始发生破坏的物理现象，从宏观上看呈脆性破坏，但若用电子显微镜观察，则属于韧性破坏；不论负载应力是单轴还是多轴方式，它总是在比空气中的屈服应力更低的应力下发生龟裂然后破坏，同时在裂缝的尖端部位存在着银纹区；相应的，与金属材料的应力腐蚀断裂不同，材料并不发生化学变化，而只是发生次价键力的破坏；在发生开裂的前期状态中，屈服应力不降低，只是随着这一过程的进展，屈服应力逐渐低于环境应力，在材料表面发生破坏后，逐步向内扩展。

2）SCC机理

高分子材料的SCC是高分子材料在受力状态下所发生的物理或化学腐蚀，并使材料在低于断裂应力的应力下产生银纹、裂缝，直至断裂的现象。为此首先讨论高分子材料破坏时的银纹与裂缝现象。

(1) 银纹与裂缝。高分子材料体系内部存在着裂缝与银纹。高分子材料在储存与使用过程中，由于应力以及环境的影响，产生局部塑性变形和取向，往往会在材料表面或内部出现微裂纹(craze)，裂纹总是垂直于应力方向，由于裂纹区的折射率低于高聚物本体，在裂纹和本体高聚物之间的界面上有全反射现象，裂纹看上去是呈银色的光亮条纹，所以形象地称为“银纹”。高聚物的开裂首先从银纹开始。银纹与裂缝是不相同的，主要区别是裂缝的质量为零，而银纹的质量不为零，银纹是由高聚物细丝和贯穿其中的空洞所组成，密度相当于本体密度的40%～60%，如图4.4所示，同时银纹也是可逆的，在压应力下银纹能回缩或愈合，恢复到未开裂前的光学均一状态。

在银纹内，大分子链沿应力方向高度取向，所以银纹具有一定的力学强度。介质向空洞加剧渗透和应力的作用，又使银纹进一步发展成裂缝，如图4.5所示。裂缝的不断发展，可能导致材料的脆性破坏，使长期强度大大降低。

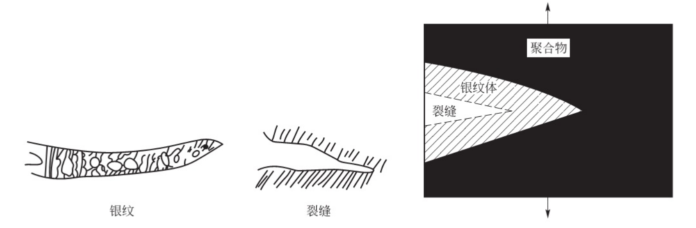


图4.4 银纹和裂缝的示意

图4.5 银纹发展成裂缝示意

(2) 断裂机理。化学介质种类不同，其SCC机理也不同。有的包括出现银纹、裂纹及裂纹扩展几个阶段，有的在开裂之前只是形成很少量的银纹，有的甚至完全不出现银纹。按照介质的特性，可以将SCC分为以下几种类型。

① 第一类为表面活性介质，包括醇类和非离子型表面活性剂等非溶剂型介质。这类介质对高聚物的溶胀作用不严重。介质能渗入材料表面层中的有限部分，产生局部增塑作用。于是在较低应力下被增塑的区域产生局部取向，形成较多的银纹。这种银纹初期几乎是笔直的，末端尖锐，为应力集中物。介质的进一步侵入，使应力集中处的银纹末端进一步增塑，链段更易取向、解缠，于是银纹逐步发展、成长、汇合，直至开裂。这是一种典型的应力腐蚀断裂。有人用表面能降低的理论来解释这种现象。当材料与这类介质接触时，其表面能降低，于是产生新的表面所需的能量或许可以减少，所以材料可在较低的应力下进行裂缝的扩展并引起开裂。

② 第二类介质是溶剂型介质，高分子材料与这类介质有相近的溶解度参数，因此对材料有较强的溶胀作用。这类介质进入大分子之间起到增塑作用，使链段易于相对滑移，从而使材料强度严重降低，在较低的应力作用下可发生 SCC。这种开裂为溶剂型开裂，在开裂之前产生的银纹很少，强度降低是由于溶胀或溶解引起的。

对这类介质，若作用时间较短，介质来不及渗透很深，也能在一定的应力作用下产生较多银纹，出现应力腐蚀断裂现象。但若作用时间较长，应力较低，则介质浸入会较充分，易出现延性断裂，而不是应力腐蚀断裂。

③ 第三类介质为强氧化性介质，如浓硫酸、浓硝酸等。这类介质与高聚物发生化学反应，使大分子链发生氧化降解，在应力作用下，就会在少数薄弱环节处产生银纹。银纹中的空隙又会进一步加快介质的渗入，继续发生氧化裂解。最后在银纹尖端应力集中较大的地方使大分子断链，造成裂缝，发生开裂。

3）影响 SCC 的因素

影响 SCC 的因素当然无外乎内因与外因两种，高分子材料本身的性质显然就是内因，外因包括应力与环境介质两种，对于应力而言，一般认为，拉应力可降低化学反应激活能，促进应力腐蚀开裂，也可能是拉应力使大分子距离拉开，增加了渗透及局部溶解。以下讨论材料性质和环境介质性质对 SCC 的影响。

（1）高分子材料性质的影响。高分子材料的性质是最主要的影响因素。不同的高聚物具有不同的耐 SCC 的能力；同一高聚物也因分子量、结晶度、内应力的不同而有很大差别。一般来说，分子量小而分布窄的材料，因大分子间解缠容易而使发生开裂所需时间较大分子的短。高聚物的结晶度高，容易产生应力集中，而且在晶区与非晶区的过渡交界处，容易受到介质的作用，因此易于产生应力开裂。材料中杂质、缺陷或因加工而形成变形不均匀和微裂纹等应力集中因素，都会促进 SCC。

（2）环境介质性质的影响。环境介质对 SCC 的影响，主要决定于它与材料间相对的表面性质，或溶度参数差值 $\Delta\delta$。若 $\Delta\delta$ 太小，即介质对材料浸湿性能很好，则易溶胀，不是典型的 SCC。若 $\Delta\delta$ 太大，即介质不能浸湿材料，介质的影响也极小。只有当 $\Delta\delta$ 在某一范围内时才易引起局部溶胀，导致 SCC。除此之外，试验条件，如试件的几何尺寸、加工条件、浸渍时间、外加应力等都对 SCC 有影响。

4．化学侵蚀

PE、PP 等烯烃类聚合物对化学试剂是较稳定的，但杂链聚合物如聚酯、聚酰胺、聚缩醛、多糖等对化学试剂则很不稳定。化学介质与高分子材料因发生化学反应而引起的腐蚀主要是水解反应。此外，与主链相比，侧基容易与化学介质发生取代、卤化等反应，大

气污染物造成的腐蚀也是化学介质引起的。

1）溶剂分解反应

溶剂分解反应通常指 C－X 链断裂的反应，这里 X 指杂(非碳)原子，如 O、N、Si、P、S 和卤素原子等。发生在杂链高聚物主链上的溶剂分解反应是主要的，因此会导致主链的断裂

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X-\overset{|}{\underset{|}{C}}- + YZ \rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-X-Z+Y-\overset{|}{\underset{|}{C}}- \quad (4-9)$$

式中，YZ 为溶剂分解剂，通常有水、醇、氨、肼等。当(YZ ══ HO—H)时，即为水解反应，如聚醚水解

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}- + HO-H \rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH+HO-\overset{|}{\underset{|}{C}}- \quad (4-10)$$

高聚物能否耐水与它的分子结构有密切关系。若高聚物分子中含有容易水解的化学基团，如醚键(—O—)、酯键(—COO—)、酰胺键(—CONH—)、硅氧键(—Si—O—)等，则会被水解而发生降解破坏。键的极性越大，越易被水解。含极性基团的聚合物，如尼龙和纤维素，在温度较高和相对湿度较大时，就会引起水解降解。聚碳酸酯和聚酯等对水分很灵敏，加工前必须适当干燥。水解反应在酸或碱的催化作用下更易进行。

高聚物耐水解程度与所含基团的水解活化能有关，典型基团水解反应活化能见表 4－6。活化能高，耐水解性好。由表 4－6 可知，耐酸性介质水解能力为：醚键＞酰胺键或酰亚胺键＞酯键＞硅氧键；耐碱性介质水解能力为：酰胺或酰亚胺键＞酯键。

表 4－6　典型基团水解反应活化能　　(kJ・mol^{-1})

基因类型		酰胺键 $-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-NH-$	酯键 $-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$	酰亚胺键 $-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}ON\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}O-$, $O{=}C-$	醚键 $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$	硅氧键 $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$
活化能	酸性介质	约 83.6	约 75.2	约 83.6	约 100.3	约 50.2
	碱性介质	约 66.9	约 58.5	约 66.9	—	—

高聚物发生水解反应时，物质的分子量是连续下降的，但反应初期并无显著的单体生成，因此一般说来属于无规降解反应机理。

2）取代基的反应

饱和碳链化合物的化学稳定性较高，但在加热和光照下，除被氧化外还能被氯化。例如，聚乙烯可被氯化为氯化聚乙烯，反应是通过自由基连锁反应机理进行的，其基本过程如下

$$-CH_2-CH_2-\underset{\underset{\underset{|}{CH_2}}{|}}{CH}-CH_2- +2Cl_2 \xrightarrow{\text{光或热}} -\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{\underset{|}{CH_2}}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}- +2HCl \quad (4-11)$$

在 Cl_2 及光、热作用下，聚氯乙烯也可被氯化

$$-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2- +Cl_2 \rightarrow -CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}- +HCl \quad (4-12)$$

由于氯原子的无规导入，使原来聚乙烯的结晶度下降，软化温度变低，耐热性增加。随着含氯量的增加，生成物的大分子间作用力增强，在溶剂中的耐溶解能力会大大提高，氯化聚乙烯的耐候性、耐冲击性、耐燃性均优于聚乙烯，但同样由于氯原子的引入导致其产生了毒性，不再适用于食品包装。

含苯基的高分子材料，原则上具有芳香族化合物所有的反应特征。在硫酸、硝酸作用下能起磺化、硝化等取代反应。如聚苯乙烯的磺化

$$-\!\!(CH-CH_2)\!\!-\ (C_6H_5) \xrightarrow{H_2SO_4} -\!\!(CH-CH_2)\!\!-\ (C_6H_4SO_2OH) \tag{4-13}$$

游离的氯、溴、硝酸、浓硫酸、氯磺酸等对聚苯硫醚都有显著的腐蚀作用。原因是这些试剂能很好地使苯环发生取代反应，或使硫原子受到氧化，使 S—C 键破坏。

3）与大气污染物的反应

许多长期在户外使用的塑料，能被大气中的污染物如 SO_2、NO_2 等侵蚀。通常饱和高聚物在没有光照的室温条件下，对 SO_2、NO_2 是相当稳定的，如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等。而结构为 $\left[\!(CH_2)_4 O-CO-NH-(CH_2)_6 CO-O\right]_n$ 的高聚物如尼龙 6.6 和聚亚胺酯却受到侵蚀，结果同时出现降解和交联，并以交联为主。饱和高聚物在高温时，可被 NO_2 等破坏。不饱和高聚物易被 SO_2 和 NO_2 侵蚀。异丁橡胶主要发生主链的分解，而聚异戊二烯则以交联为主。对后者，SO_2 和 NO_2 被加成到双键

$$>C=C< + NO_2 \rightarrow -\dot{C}-C(NO_2)- \tag{4-14}$$

SO_2 吸收紫外光，使大多数反应明显加快

$$SO_2 + h\nu \longrightarrow {}^1SO_2^* \longrightarrow {}^3SO_2^* \tag{4-15}$$

激发的三线态(${}^3SO_2^*$)可夺取氢

$$ {}^3SO_2^* + RH \xrightarrow{h\nu} R\cdot + HSO_2 \tag{4-16}$$

上述产生的大分子游离基 R· 可进行多种反应如

$$R\cdot + SO_2 \rightarrow R\dot{S}O_2 \tag{4-17}$$

有 O_2 时

$$R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot \tag{4-18}$$

进而发生自由基链式反应。

4.2.2 高分子材料的氧化与辐射老化

高分子材料在使用过程中不可避免地接触到空气中的氧，由于存在环境的催化作用，材料的表面会出现泛黄、变脆、表面失去光泽、机械强度下降等现象，最终失去使用价值，造成材料的老化。高分子材料的氧化老化指的是高聚物在加工和使用时与氧(空气)接触，聚合物分子链发生的自动氧化反应。在室温下，许多高聚物的氧化反应十分缓慢，但在热、光等催化作用下，会使反应大大加速。日光辐射的强度一般只能使材料达到激发态，然后在氧的参与下发生氧化反应，而高能辐射则能直接破坏高分子的链结构，甚至使

它完全变成粉末，造成辐射老化。

1. 高聚物的氧化老化机理

氧化老化是一个非常普遍的现象，高聚物的氧化反应有自动催化行为，具有自由基反应的机理。自由基反应机理包括链的引发、传递和终止等阶段。

1）链引发

凡产生自由基的反应都是自动氧化的链引发反应。在光、热、辐射线等作用下，高分子结构薄弱处的C—H键或其他键发生断裂，产生自由基

$$RH \rightarrow R\cdot + H\cdot \tag{4-19}$$

氧化初期生成的聚合物氢过氧化物在一定温度下吸收能量以后，又以单分子过程或双分子过程进行分解，生成自由基

$$ROOH \xrightarrow{h\nu} RO\cdot + \cdot OH \tag{4-20}$$

$$2ROOH \xrightarrow{h\nu} RO\cdot + RO_2\cdot + H_2O \tag{4-21}$$

随着温度的提高和氢过氧化物浓度的降低，双分子裂解反应减少。

在氢过氧化物形成之前，还可能发生分子氧直接攻击烃链产生自由基的反应。反应式如下

$$O_2 + RH \longrightarrow R\cdot + HOO\cdot \tag{4-22}$$

$$2RH + O_2 \xrightarrow{h\nu} 2R\cdot + H_2O_2 \tag{4-23}$$

引发是整个氧老化过程中最难进行的一步，其速度取决于高分子的化学结构和外界条件。

2）链传递

链传递是指从一个自由基产生另一个自由基的过程，是自动氧化反应的特点。

初期生成的自由基R·与氧分子结合产生聚烃过氧自由基ROO·，该反应进行得很快。反应式如下

$$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot \tag{4-24}$$

由于叔碳上的C—H键键能较低，过氧自由基ROO·在聚合物内首先夺取叔碳原子上的氢原子，生成聚合物氢过氧化物。反应如下

$$ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot \tag{4-25}$$

氢过氧化物一方面在体系中积累，一方面又分裂成新的自由基。新的自由基继续与聚烃反应，形成链的增殖。反应式如下

$$ROOH \xrightarrow{h\nu} RO\cdot + \cdot OH$$

$$RO\cdot + RH \rightarrow ROH + R\cdot \tag{4-26}$$

$$HO\cdot + RH \rightarrow H_2O + R\cdot \tag{4-27}$$

因此可以认为，氢过氧化物的分裂是自动氧化催化反应的主要原因。

3）链终止

如果自由基相互结合，形成稳定结构，则自动氧化反应终止。在不加抗氧剂的情况下，体系中自由基相互结合的终止反应是主要的。可能的链终止反应有

$$ROO\cdot + ROO\cdot \rightarrow ROOR + O_2 \tag{4-28}$$

$$ROO\cdot + R\cdot \rightarrow ROOR \tag{4-29}$$

$$R\cdot + R\cdot \rightarrow R—R \tag{4-30}$$

当上述反应形成的过氧自由基 ROO· 浓度大大超过其他自由基的浓度时，ROO· 自身结合的终止反应成为主要的终止反应。在氧压力很低（<100mmHg）或温度较高且碳氢化合物的反应活性极强时，稳定时的 R· 浓度增大，3 种终止反应均起作用。

因自由基在高分子链上所处的位置不同，最终得到的是既有降解又有交联的稳定产物。

2. 热氧老化与防老化

单纯热即可使高聚物降解，但热氧老化是高聚物最主要的一种老化形式。热氧老化是由于高聚物引发产生自由基而发生式(4-19)～式(4-30)的自动氧化反应。

热氧老化最方便最经济的稳定化措施是在高聚物中添加稳定剂，组成合理的配方。抗热氧老化的稳定剂，也叫抗氧剂，依其作用机理分为链式反应终止剂和抑制性稳定剂两类。

1）链式反应终止剂

链式反应终止剂又称主抗氧剂，这类抗氧剂能与自由基 R·、ROO· 反应，中断了自动氧化反应的链传递。一般认为，消除过氧自由基 ROO· 是阻止降解的关键。由于 ROO· 的消除，因而抑制了聚合物氢过氧化物的生成和分解。主抗氧剂在多数情况下是按照氢原子转移的方式与自由基进行反应的，另外还包括加成或电子转移的方式，为此，主抗氧剂分为氢原子的给予体（仲芳胺、受阻酚）、自由基捕获体（炭黑）和电子给予体（叔胺类）3 类。

2）抑制性稳定剂

抑制性稳定剂是辅助抗氧剂，是指借助消除自由基来源抑制或延缓引发反应的化学物质，主要有过氧化物分解剂和金属离子钝化剂两类。前者与过氧化物作用，使过氧化物分解为非活性物质，主要有长链脂肪族含硫酯、亚磷酸酯等。后者是基于金属离子催化 ROOH 的分解产生自由基，它能和金属离子结合成最大配位价数的向心配位体，好像螃蟹的钳子将金属离子螯合起来，这样就可以组织离子的催化作用。芳香胺和酰胺类化合物是比较有效的金属离子钝剂。

3. 臭氧老化与稳定

大气中臭氧质量分数约为 0.01×10^{-6}，严重污染时可达 1×10^{-6}。但这些微量 O_3 却可使某些结构用高聚物如聚乙烯、聚苯乙烯、橡胶和聚酰胺等发生降解。在应力作用下，高聚物表面会产生垂直于应力的裂纹，称之为臭氧龟裂。

臭氧与含不饱和双键的聚合物，如橡胶反应生成臭氧化物，接着发生主键破裂

$$—CH_2—CH=CR—CH_2—+O_3 \rightarrow —CH_2—\underset{|}{CH}—\underset{|}{CR}—CH_2— \ (\text{CH、CR 经 }O—O—O\text{ 环相连}) \rightarrow \text{断键} \quad (4-31)$$

裂解产物为端部含醛的短链及聚过氧化物或异臭氧化物，后者可进一步降解。产物中的氧化物结构为有效的生色团，吸光后可发生光氧化降解反应。而臭氧与饱和高聚物的反应要缓慢得多。

臭氧老化可用抗氧剂及抗臭氧剂防护。常用抗臭氧剂有对苯二胺衍生物、喹啉衍生物、二硫代氨基甲酸镍、硫脲衍生物和蜡类等。性能好的抗臭氧剂能迅速与臭氧反应，在材料表面形成一层氧化保护膜，阻止臭氧继续向内层渗透。同时，还能与材料中大分子在

臭氧老化断链后生成的醛基和酮基发生交联反应，阻止其进一步降解，起到保护作用。

4. 光氧老化

高分子材料在户外使用，经常受到日光照射和氧的双重作用，发生光氧老化，也叫做气候老化。光氧老化是重要的老化形式之一，反应的发生与光线能量和高分子材料的性质有关，其中紫外线辐射是主要因素。

1）光氧老化机理

日光的波长从 200nm 一直延续到 10000nm 以上，当日光通过大气时(主要是臭氧层)，大部分波长的光波被滤掉，照射到地面上的光波长在 290～3000nm 范围之内。在这些到达地面的光波中，波长在 400～800nm 范围的可见光约占 40%，红外光约占 55%，紫外光仅占 5%左右。但这 5%的紫外光对高分子材料的破坏最大，因为它所具有的能量足以引起几乎所有的高分子材料的自动氧化反应和大部分树脂大分子链断链。

光波要引发反应，首先需有足够能量使高分子激发或价键断裂；其次是光波能被吸收。

光线的能量与波长有关，光波波长越短，能量越大，其能量可表示为

$$E=11.96\times10^4/\lambda \tag{4-32}$$

式中，E 为每摩尔光量子所具有的能量，$kJ\cdot mol^{-1}$；λ 为光波波长，nm。

通常，典型共价键的解离能为 300～500$kJ\cdot mol^{-1}$，对应的波长为 400～240nm，可见波长为 290～400nm(400～300$kJ\cdot mol^{-1}$)的近紫外光波有足够能量使某些共价键断裂。能打断相应化学键的光能量相对分数如图 4.6 所示。可见，近紫外光能破坏 C—C 键，但不能破坏键能很高的 C—H、C—F、O—H、C═C、C═O 等键，有 50%以上的太阳光可使 O—O、N—N 键断裂，C—O、C—Cl、C—Br 键也可被破坏。

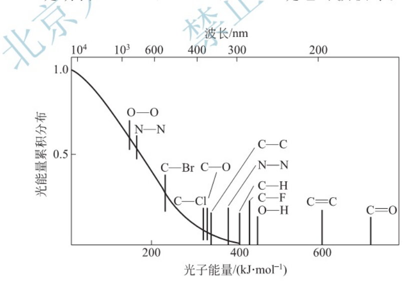


图 4.6 太阳光的能量分布与化学键的能量

另一方面，暴露在大气中的高聚物并没有引发“爆发”式的光氧老化反应。这是因为正常高聚物的分子结构对于紫外光吸收能力很低；另外高聚物的光物理过程消耗了大部分被吸收的能量，导致光化学量子效率很低，不易引起光化学反应。

不同分子结构的高聚物，对于紫外线吸收是有选择性的。例如，醛和酮的羰基吸收的波长范围是 280～300nm；碳碳双键是 230～250nm；羟基是 230nm；单键 C—C 是

135nm。所以照到地面的近紫外光只能被含有羰基或双键的高聚物所吸收，引起光氧老化反应，而不能被羟基或 C—C 单键的高聚物所吸收。

可见，照到地面的近紫外光并不能使多数高聚物离解，只能使其呈激发态，在有氧存在时，被激发的化学键可被氧脱除，产生自由基，发生与热氧老化同一形式的自由基链式反应。另一方面，处于激发态的大分子，通过能量向弱键转移，尤其是羰基的能量转移作用，可能导致弱键的断裂。此外，高聚物在聚合和加工时，常会混入一部分杂质，如催化剂残渣，或生成某基团如羰基、过氧化氢基等，它们吸收紫外光后能引起高聚物光氧老化反应。

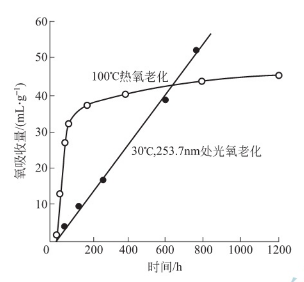


图 4.7　线型聚乙烯热氧老化和光氧老化的氧吸收情况

高聚物光氧老化反应一旦开始，新的引发反应可以取代原来的引发反应。因为在光氧老化反应过程中产生的过氧化氢、酮、羧酸和醛等吸收紫外光后，可再引发新的光氧老化反应。

光氧老化与热氧老化机理相同，都是自由基链式反应，但光氧老化有其自身特点。在光氧条件下，ROOH 分解迅速，造成光氧老化过程的高引发速度和短动力学链长，使得光氧老化过程没有自催化阶段，这点与热氧老化反应经过诱导期和自催化阶段不同，这种现象如图 4.7 所示。

2）光氧老化的防护

高分子材料光氧老化的稳定化可采取物理防护、对聚合物改性、改进聚合物的成型加工工艺以及在聚合物基体中添加光稳定剂等方法，其中添加光稳定剂是比较简便而行之有效的方法。光稳定剂品种繁多，按其作用机理大致可分为紫外光屏蔽剂、紫外光吸收剂、猝灭剂和自由基捕获剂。

（1）紫外光屏蔽剂。紫外光屏蔽剂一般是指能够反射和吸收紫外线的物质。加入紫外光屏蔽剂是使紫外光不能进入高聚物内部，限制光氧老化反应，使反应停留在高聚物的表面上，使高聚物得到保护。许多颜料如炭黑、氧化锌等都是很好的紫外光屏蔽剂。

（2）紫外光吸收剂。紫外光吸收剂对紫外光有强烈的吸收作用，它能有选择性地将对高聚物有害的紫外光吸收，并将激发能转变为对高聚物无害的振动能释放出来，从而使高聚物得到保护，而它本身对光稳定，不致遭到破坏。紫外光吸收剂有水杨酸酯类、二苯甲酮类、苯并三唑类等。

（3）猝灭剂。猝灭剂的作用是猝灭紫外线的活性，把受光活化的大分子激发能通过碰撞等方式传递出去，用物理方式消耗掉，使受激高分子上的激发能消除，返回到低能状态，因此也称其为能量转移剂。二价镍络合物是目前广泛使用的一类猝灭剂。

（4）自由基捕获剂。自由基捕获剂可看作有空间阻碍哌啶衍生物，故也可称为受阻哌啶或简称为受阻胺。受阻胺已成为当今效能最优良的光稳定剂（受阻胺也表现出良好的抗热氧老化性能），特别适用于聚烯烃、PS 等塑料。它具有多种功能如猝灭功能、氢过氧化物分解功能、捕获活性自由基功能、使金属离子钝化功能等。

5. 高能辐射降解与交联

1）高能辐射降解与交联机理

高能辐射源有 α、β、γ、X 射线，中子、加速电子等，其波长为 10^{-4}～10nm，能量巨大。当高分子材料被这些高能射线作用时，若所用辐射剂量很大，则可以彻底破坏其结构，甚至使它完全变成粉末；在一般剂量的辐射下，高分子材料的性质也有不同程度的变化。辐射化学效应是大分子链的交联与降解。对大多数高聚物来说，交联与降解是同时发生的，区别只是何者占优势而已。

在高能辐射作用下，高聚物首先发生电离或激发作用，然后发生降解与交联反应。一般说来，碳链大分子的 α-碳上若有氢原子时，则辐射交联占优势。这一类的高分子材料有聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯及大多数橡胶、尼龙、涤纶等。若 α-碳位置上没有氢原子时，则主键断裂，发生降解，如聚四氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚异丁烯等。

交联使高聚物分子量增加，硬度与耐热性提高，耐溶剂性大为改善。

聚合物的高能辐射降解稳定性次序如下：聚苯乙烯＞聚乙烯＞聚氯乙烯＞聚丙烯腈＞聚三氟氯乙烯＞聚四氟乙烯。就是说，仅含有碳氢原子的聚合物的辐射稳定性较高，分子链上再含有芳香基团时稳定性更好，而含有其他原子时稳定性变差。具有优良的光、热氧化稳定性的含氟聚合物的耐辐射性能最差。

2）高能辐射降解与交联的防护

辐射破坏的防护方法有两类：一类是通过聚合物本身的化学结构修饰以增加材料的辐射稳定性，称为内部保护；另一类是外加防护剂，称为外部防护。防护作用方式有 3 种：第一种是局部牺牲式，是添加剂或防护结构优先发生活化乃至破坏，降低辐射对聚合物主体结构的破坏作用，从而达到保护结构主体材料基本性能的目的；第二种是缓冲式或海绵式，是将辐射激发的活性聚合物的能量转移到防护物质上，在不引起化学反应的情况下由防护剂将所接收的能量耗散掉；第三种方式是补偿式，使高聚物在降解过程中同时发生交联作用，或使已经降解的聚合物再通过适当方式重新偶联，使性能不发生明显改变。

4.2.3 微生物腐蚀

微生物能腐蚀金属材料和非金属材料。这里仅考虑微生物对高分子材料的腐蚀问题。通常微生物能够降解天然聚合物，而大多数合成高聚物却表现出较好的耐微生物侵蚀能力。

1. 微生物腐蚀的特点

地球上生存有大量的微生物，如真菌、细菌和放线菌等。微生物的生存和繁殖条件取决于 pH 值、温度、矿物养料、氧及湿度。许多高分子材料都含有微生物生长和繁殖所需的养分，如碳、氮等。所有微生物均需氮，氮也可从大气中获取。

微生物对高分子材料的降解作用是通过生物合成所产生的称作酶的蛋白质来完成的。酶是分解高聚物的生物实体。依靠酶的催化作用将长分子链分解为同化分子，从而实现对高聚物的腐蚀。降解的结果为微生物制造了营养物及能源，以维持其生命过程。

酶可根据其作用方式分类，如催化酯、醚或酰胺键水解的酶为水解酶；水解蛋白质的酶叫蛋白酶；水解多糖（碳水化合物）的酶称醣酶。酶具有亲水基团，通常可溶于含水体

系中。

高分子材料微生物腐蚀有如下特点。

1）专一性

对天然高分子材料或生物高分子材料，酶具有高度的专一性，即酶/高聚物以及高聚物被侵蚀的位置都是固定的。因此，分解的产物也是不变的。但对合成高分子材料来说，细菌和真菌等微生物有所不同。一方面对于所作用的物质即底物的降解，微生物仍具有专一性；另一方面，微生物也能适应底物，即当底物改变时，微生物在数周或数月之后，能产生出新的酶以分解新的底物。目前，人们已相信，合成高聚物是可被许多微生物降解的。

2）端蚀性

酶降解生物高分子材料时，多从大分子链内部的随机位置开始。对合成高分子材料则与此相反，酶通常只选择其分子链端开始腐蚀，聚乙烯醇和聚 ε-己酸内酯二者例外。因大多数合成大分子端部的优先敏感性，大分子的分解相当缓慢，又由于分子链端常常藏于高聚物基体内，因而大分子不能或非常缓慢地受酶攻击。

3）高分子材料中添加剂的影响

大多数添加剂如增塑剂、稳定剂和润滑剂等低分子材料，易受微生物降解，特别是组成中含有高分子天然物的增塑剂尤为敏感。研究结果表明，低分子量添加剂(对聚氯乙烯是豆油增塑剂)是可被微生物降解的，而大分子基体是很少或不被侵蚀的。由于微生物与增塑剂、稳定剂等相互作用，而不与大分子作用，所以在高聚物表面常有微生物生存。早期的研究表明，添加剂的种类及含量对高分子材料的生物降解有很大影响。

4）侧基、支链及链长对腐蚀的影响

事实上，只有酯族的聚酯、聚醚、聚氨酯及聚酰胺，对普通微生物非常敏感。引进侧基或用其他基团取代原有侧基，通常会使材料成为惰性。这同样适于可被微生物降解的天然高聚物材料。纤维素的乙酰化及天然橡胶的硫化，可使这些材料对微生物的侵蚀相当稳定。生物降解性也强烈地受支链和链长的影响。这是由酶对于大分子的形状和化学结构的专一行为引起的。对碳氢化合物如链烃和聚乙烯的研究表明，线性链烃的分子量≤450时，会出现严重的微生物降解现象，而支链和高分子分子量大于450的烃类则不受侵蚀。

5）易侵蚀水解基团

由于许多微生物能产生水解酶，因此在主链上含有可水解基团的高聚物，易受微生物侵蚀。这一特性对开发可降解高聚物很有帮助。

2. 高分子材料微生物腐蚀的防护

化学基团影响高分子材料耐微生物腐蚀的性能，并且酶对底物具有专一侵蚀性。因此，微生物腐蚀的防护也要从材料结构和抑制酶的活性两方面入手。

1）化学改性

化学改性的基本目的是通过改进聚合物的基本结构或取代基，以化学或立体化学方式而不是添加抑菌剂的方式，赋予聚合物以内在的抗微生物性能。这种内在的抵抗效能将一直保持到微生物因进化而能够合成出新型酶时为止。

2）抑制剂或杀菌剂

在非金属材料的制造过程中，添加杀菌剂可防止微生物腐蚀。所谓杀菌剂就是能够杀

死或除掉各种微生物，对材料或零件的性能无损、对人体无毒害并在各种环境下能保持较长时间杀菌效果的化学药剂。有许多化学药剂如水杨酸、水杨酰苯胺等都可作为杀菌剂。杀菌剂应该根据材料、霉菌种类和杀菌期限等各种条件选择使用。

3）改善环境

为了防止微生物腐蚀，控制工作环境是必要的。例如，降低湿度，保持材料表面的清洁，不让表面上存在某些有机残渣，都可以降低微生物对材料的腐蚀危害。

除微生物外，自然环境中一些较高级的生命体如昆虫、啮齿动物和海生蛀虫等对纤维素和塑料制品也都有侵蚀作用，所造成的经济损失也是相当惊人的，因此在设备的使用中也应采取防范措施。

4.2.4 高聚物的物理老化

非晶态高聚物多数处于非平衡态，其凝聚态结构是不稳定的。这种不稳定结构在玻璃化转变温度以下存放过程中会逐渐趋向稳定的平衡态，从而引起高聚物材料的物理力学性能随存放或使用时间而变化，这种现象被称为物理老化或“存放效应”。

物理老化是非晶态高聚物通过小区域链段的微布朗运动使其凝聚态结构从非平衡态向平衡态过渡的弛豫（或称“松弛”）过程。液态高聚物熔体在通常冷却速度下冷却至 T_g 时，由于链段运动被冻结，高聚物本体黏度增加 3～4 个数量级，高聚物熔体来不及弛豫到真玻璃态，而是由过冷区进入准玻璃态被冻结保存下来。高分子材料存在向真玻璃态转变的趋势，在存放环境中，会缓慢地通过链段运动弛豫到真玻璃态，这就造成了其存放效应。物理老化既不同于由热、光、湿气、辐射等引起的氧化、降解等化学老化，也不同于增塑剂、低分子添加剂迁移流失以及多相聚合物相分离而引起材料性能随时间的变化。

物理老化使高聚物材料自由体积减小，堆砌密度增加，反映在宏观物理力学性能上是模量和抗张强度增加，断裂伸长及冲击韧性下降，材料由延性转变为脆性，从而导致材料在低应力水平下的失效破坏。因此，了解高聚物材料物理老化的机理及规律，对合理使用和改进高聚物材料性能，估算其使用寿命等都有重要的意义。

1．物理老化的特点

物理老化是一种弛豫过程，温度、时间、压力等外部因素，物理、化学、结构等内部因素，对老化的影响也符合弛豫过程的一般规律。

1）可逆性

物理老化是可逆的，反映在宏观物理力学性能上其可逆性也是如此。利用物理老化可逆性的特点，可以用热处理的方法消除试样的存放历史或使试样达到所需要的状态。

2）物理老化是缓慢的自减速过程

物理老化是通过链段运动使自由体积减少的过程，而自由体积的减少又使链段运动的活动性降低。链段活动性降低则导致老化速率降低。如此形成一负反馈的“自减速”过程，老化速率随存放时间呈指数函数减少，越接近平衡态速率越低。

3）老化速率与温度符合 Arrhenius 方程

研究表明老化速率 $\mathrm{d}V/\mathrm{d}t$（或速率常数）与温度的关系符合 Arrhenius 方程，即：$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$。这说明，由于温度与速度变化成指数关系，所以温度稍有变化，老化速率

就会有很大的变化。

4）不同材料有相似的老化规律

从一般意义上讲，物理老化是玻璃态材料的共性，许多实验也证实了这一点。从合成高分子到天然高分子如虫胶、木材、干酪、沥青等，从有机物到无机玻璃，直到某些金属材料等都观察到物理老化现象。其特征和规律也很相似，不依赖于材料的化学结构，仅取决于材料所处的状态。

2. 物理老化对性能的影响

物理老化对高聚物材料的性能尤其是材料的力学性能有较大的影响。许多工程塑料如聚碳酸酯、聚酯、聚苯醚、聚苯硫醚等制品(包括膜和片材)在存放过程中会变硬，冲击韧性和断裂伸长大幅度降低，材料由延性转变为脆性，而在此过程中材料的化学结构、成分及结晶度等都未发生变化。

1）老化对材料密度的影响

物理老化是自由体积减少的过程，直接的宏观效果是材料的密度增加。一般体积(比容)变化在 10^{-4}～10^{-3} 数量级。

2）老化对材料强度的影响

老化使材料强度增加，断裂伸长降低。

3）老化对材料脆性的影响

老化使材料变脆。物理老化使材料模量和屈服应力增加，材料由延性变为脆性。

4）老化对输运速率的影响

老化使输运速率降低。低分子在高聚物中的输运行为受高聚物自由体积或链段活动性支配。老化使自由体积或活动性降低，使低分子气体或溶剂在高聚物中的吸附、扩散和渗透速率降低。

5）老化对偶极运动的影响

偶极运动与自由体积有关，自由体积减少必将降低其偶极的活动性，因而使极性高聚物介电极化偶极取向或驻极体偶极解取向更加困难。

6）物理老化与交联程度无关

研究表明，物理老化活化能与交联度无关，说明其运动单元小于交联点间的分子量。

4.3 高分子基复合材料的腐蚀

4.3.1 高分子基复合材料的腐蚀环境

高分子基复合材料是由树脂基体(热固性的或热塑性的)、增强相(零维：粒子，一维：纤维，二维：片层)及界面组成。当材料与热及化学环境接触时，会引起各个组元不同程度的腐蚀。

1. 温度环境

热对复合材料的腐蚀影响如下：

(1) 在纤维和树脂之间以及在层状材料中取向不同的层之间，不同的膨胀会导致内

应力。

（2）温度的变化导致复合材料组元尤其是基体性质的变化。在未加载荷时，如果温度没达到玻璃态晶化的转变温度，则温度对基体性质的影响通常可逆。基体性质的变化，影响复合材料短期强度和模量，例如，单向层合板的纵向压缩模量主要取决于基体。

（3）由于基体的粘弹性，材料耐蠕变性能强烈地依赖温度。在加载时会出现物质的流动和不可逆的微裂纹，从而导致材料的完全断裂。尤其对短纤维增强的热塑性塑料，这些取决于基体的性质受影响最大。

2. 化学环境

气体或液体环境会导致复合材料性质的重大变化，这可通过环境对单个组元即基体、增强相和界面的影响来说明。气体或液体环境对基体造成的影响同单纯的高分子材料受到的腐蚀是完全一致的，可能受到溶解、溶胀，也可能受到化学侵蚀而破坏，而且由于高分子材料结构的不均一性，容易使得树脂的破坏不仅仅局限于表面处。界面是材料中的薄弱环节，比基体更容易受到腐蚀。而增强相受到破坏显然会影响到界面与基体。因此对于复合材料而言，对其任意组元的破坏都会引起复合材料整体的腐蚀。

4.3.2　高分子基复合材料的腐蚀机理

高分子基复合材料的腐蚀通常是化学或物理作用引起的，而很少是电化学反应引起的。化学作用导致复合材料的主化学键断裂。电化学腐蚀仅在增强材料是碳纤维或其他导电材料并与金属接触时才会发生。主要的腐蚀机理如下：

（1）水解。水、酸和碱可引起树脂、纤维及界面水解。升高温度可大大加快水解过程。

（2）氧化反应引起断键。氧、臭氧、硝酸(盐)及硫酸(盐)等氧化剂，可与树脂、纤维及界面反应引起断键。

（3）SCC。聚合物基体吸收液体引起其溶胀和增塑。溶胀引起复合材料中内应力场发生改变，从而导致一定量的纤维/树脂脱粘。对水溶液情形，烘出树脂中的水分会使树脂表面处于拉伸状态而易于出现银纹和表面龟裂。

（4）聚合物溶胀与溶解。

（5）溶出。如果低分子物质与聚合物间不以化学键相连，则溶剂会使低分子物质从聚合物中溶出。交联聚合物常含少量的非交联物质，后者可被溶剂溶出。聚酯树脂接触碱液会发生化学侵蚀，其结果增加了可溶出物质的量。当聚酯或类似聚合物长时间浸渍在溶剂中，再烘干，则所得材料与原来的不同。由于塑料稀释剂的损失，导致了材料模量的增加。

（6）渗透压引起的破坏。树脂内孤立的水溶性物质，吸水量达一定值后，会形成渗透压区。在这些区域将产生细小而繁多的微裂纹，这些微裂纹对树脂强度有害。

（7）纤维/树脂脱粘。纤维与基体以化学键、次价键、机械咬合等形式粘接。化学键可通过纤维表面处理来改善。对碳纤维，要进行氧化处理，以增加基体和纤维间的粘接。玻璃纤维用硅烷进行表面处理，硅烷与纤维和基体均发生化学反应。硅烷涂层与玻璃纤维间的化学键和物理连接可被水破坏。在界面区，离子从玻璃纤维中溶出而引起的渗透压，有利于界面脱粘。脱粘可通过细致的烘干来部分恢复，在许多情况下，剪切强度可完全被

恢复。

本章小结

高分子材料在一般的使用环境中比较耐蚀，但是由于高分子材料本身的特点，在其服役过程中也非常容易受到环境的影响而造成老化，从而失去应用价值。高分子材料的腐蚀主要有物理腐蚀和化学腐蚀两类，另外还有微生物腐蚀。其中物理腐蚀主要指的是高分子材料本身的存放效应导致的性能的变化，不涉及分子结构、结晶度等的变化。在化学腐蚀中有因化学介质的存在而引起的腐蚀。这其中，有因为腐蚀介质的渗透与溶解造成的次价键力的破坏引起的腐蚀，也有因为介质与应力共同作用导致的应力腐蚀断裂，还有因高分子材料与介质起化学反应而导致的腐蚀。高分子材料的氧化老化是高分子材料重要的腐蚀形式之一，引起氧化老化的最重要的原因是氧与高分子链的反应。单独的氧不容易使高分子链发生破坏，但是热、臭氧、光等条件起到了催化作用，使得引起热氧老化、臭氧老化、光氧老化等。单纯的太阳光不容易使材料被破坏，但是高能辐射能直接破坏高分子链，使高分子材料腐蚀失效。由于高分子材料是有机物，所以它还容易受到微生物的腐蚀。而高分子基复合材料的腐蚀，既受到高分子材料本身的影响，也受到界面性能的影响。

综合练习

一、填空题

1. 降解使高聚物的分子量____________，在宏观表现上，材料____________，抗张强度和模量下降；交联使材料____________、____________、伸长率下降、弹性降低等。

2. 为防止高分子材料受到溶胀、溶解破坏，应根据____________、____________、____________等3个溶剂化原则规避腐蚀环境。

3. 高分子的自由基反应包括链的____________、____________和____________等几个阶段。

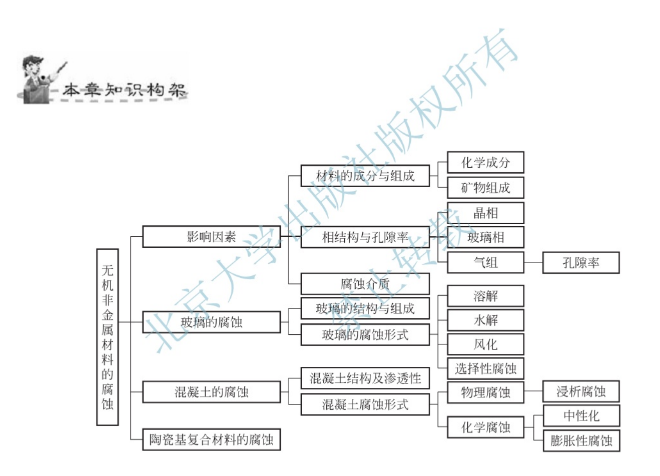
二、名词解释

菲克定律、溶胀、银纹、水解、物理老化、高分子基复合材料。

三、思考题

1. 高分子材料的腐蚀应如何分类？各含有哪些主要形式？
2. 应如何表征介质的渗透扩散作用？
3. 高分子的热氧老化和光氧老化的防护措施有哪些？
4. 试述微生物腐蚀的特点。
5. 高分子基复合材料的腐蚀形式有哪些？试述腐蚀机理。

第5章 无机非金属材料的腐蚀



本章教学目标与要求

- 理解影响无机非金属材料腐蚀的组成、结构与环境因素。
- 了解玻璃的组成和结构，掌握玻璃的溶解、水解、风化等几种腐蚀形式。
- 理解混凝土的结构及渗透性，了解混凝土腐蚀的环境，掌握混凝土腐蚀的浸析腐蚀、中性化和膨胀性腐蚀。
- 了解陶瓷基复合材料的腐蚀。

导入案例

青岛海湾大桥1亿元葆青春　使用达100年

青岛海上春夏多雾多雨，秋冬浪高寒冷，并且海水咸度较高，对海湾大桥而言是一个腐蚀较重的区域。而大桥设计使用期限是100年，因此如何防腐蚀是它“延年益寿”的关键。2007年6月15日至6月16日，青岛海湾大桥防腐蚀技术研讨会暨中国工程院工程科技论坛在青岛举行，200名来自国内外的专家献计献策，初步敲定了海湾大桥防腐蚀方案，预计工程投入达1亿多元。

1. 大桥面临“双重腐蚀”

“青岛海湾大桥是我国在北方冰冻海域建设的首座特大型桥梁，对桥梁专家而言是一次挑战。”山东高速集团青岛高速公司有关负责人表示，一方面，海湾大桥受海水腐蚀的机会较多，大桥全长28.047公里，其中跨海桥就有25.171公里。同时，专家认为，海湾大桥属于重防腐蚀区，他们对比研究发现，杭州湾跨海桥海水含盐度为10%～15%，东海桥为10%～25%，而海湾大桥则高达29.4%～32.9%，防腐蚀难度更大。另一方面，大桥暴露在外的钢箱梁、缆索、护栏和其他钢结构，处在严重的腐蚀环境中，青岛独特的潮湿气候、海洋大气、工业大气、气象因素形成了复杂的腐蚀环境。

2. 混凝土“三重保护”

海湾大桥防腐蚀方案采用海工高性能混凝土及主桥外加电流阴极保护和混凝土表面涂装防护的组合型防护方式，确保混凝土使用寿命100年。海工高性能混凝土是一种改良的混凝土，耐久性强；所谓主桥外加电流阴极保护，就是利用化学原理，通上电，使在混凝土中的钢筋免受盐等物质的腐蚀；混凝土表面涂装防护，就是最后在混凝土表面涂上特别的油漆，可以说是“三管齐下”。值得一提的是，大桥不同部位、不同结构会采用不同的重防腐蚀组合体系，前面提到的只是一种。

有关人士透露，海湾大桥防腐蚀工程预计投资1亿多元，近期山东高速集团还将组织专家学者论证，制定最适合海湾大桥的防腐蚀方案，把青岛海湾大桥建设成真正的百年工程，打造桥梁建设史上的典范。

问题：

根据上述材料，说明混凝土腐蚀的原因有哪些？从哪些方面考虑保护混凝土不受腐蚀。

5.1　概　　述

无机非金属材料是除有机高分子材料和金属材料之外的固体材料。无机非金属材料种类繁多，应用很广。大多数传统无机非金属材料为硅酸盐材料，硅酸盐材料指主要由硅和氧组成的天然岩石、铸石、陶瓷、玻璃、水泥等。随着科技的发展，在传统硅酸盐材料的基础上，用无机非金属物质为原料，经粉碎、配制、成形和高温烧结制得大量新型无机材料，如功能陶瓷、特种玻璃、特种涂层等。现代陶瓷作为结构材料和功能材料发挥的作用越来越大。

传统无机非金属材料的主要成分为各种氧化物，如 SiO_2、Al_2O_3、TiO_2、Fe_2O_3、CaO、MgO、K_2O、Na_2O、PbO 等。现代陶瓷材料对性能有很高的要求，采用人工合成的碳化物、氮化物、硅化物等来制造，如 SiC、BN、Si_3N_4 等。

无机非金属材料通常具有良好的耐腐蚀性能。正所谓“没有最好的材料，只有最合适的材料”，因材料的化学成分、结晶状态、结构以及腐蚀介质的性质等原因，在任何情况下都耐蚀的无机非金属材料是不存在的。无机非金属材料一般不导电，故其腐蚀不是由电化学过程引起的，而往往是由化学作用或物理作用引起的。

5.2 无机非金属材料的腐蚀机理

5.2.1 无机非金属材料腐蚀的影响因素

影响无机非金属材料耐蚀性能的因素无外乎内在因素和外界环境两类，其中内在因素包括材料的化学成分和矿物组成、材料的相结构等，无机非金属材料一般只在强腐蚀环境下才能受到严重的腐蚀，因此外界环境中腐蚀介质状况对其影响最严重。

1. 材料的化学成分和矿物组成

硅酸盐材料成分中以酸性氧化物 SiO_2 为主，它们耐酸而不耐碱，当 SiO_2（尤其是无定型 SiO_2）与碱液接触时发生如下反应而受到腐蚀

$$SiO_2+2NaOH=Na_2SiO_3+H_2O \qquad (5-1)$$

所生成的硅酸钠易溶于水及碱液中。

SiO_2 含量较高的耐酸材料，除氢氟酸和高温磷酸外，它能耐所有无机酸的腐蚀。温度高于 300℃ 的磷酸和任何浓度的氢氟酸都会对 SiO_2 发生作用

$$SiO_2+4HF=SiF_4+2H_2O \qquad (5-2)$$

$$SiF_4+2HF=\underset{\text{(氟硅酸)}}{H_2SiF_6} \qquad (5-3)$$

$$H_3PO_4\xrightarrow{\text{高温}}HPO_3+H_2O \qquad (5-4)$$

$$2HPO_3=P_2O_5+H_2O \qquad (5-5)$$

$$SiO_2+P_2O_5=\underset{\text{(焦磷酸硅)}}{SiP_2O_7} \qquad (5-6)$$

一般情况下，材料中 SiO_2 的含量越高耐酸性越强，SiO_2 质量分数低于 55%的天然及人造硅酸盐材料是不耐酸的，但也有例外。例如，铸石中只含质量分数为 55%左右的 SiO_2，而它的耐蚀性却很好；红砖中 SiO_2 的含量很高，质量分数达 60%～80%，却没有耐酸性。这是因为硅酸盐材料的耐酸性不仅与化学组成有关，而且与矿物组成有关。铸石中的 SiO_2 与 Al_2O_3、Fe_2O_3 等在高温下形成耐腐蚀性很强的矿物——普通辉石，所以虽然 SiO_2 的质量分数低于 55%却有很强的耐腐蚀性。红砖中 SiO_2 的含量尽管很高，但是以无定型状态存在，所以没有耐酸性。如将红砖在较高的温度下煅烧，使之烧结，就具有较高的耐酸性。这是因为在高温下 SiO_2 与 Al_2O_3 形成具有高度耐酸性的新矿物——硅线石（$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）与莫来石（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$），并且其密度也增大。

含有大量碱性氧化物(CaO、MgO)的材料属于耐碱材料。它们与耐酸材料相反，完全不能抵抗酸类的作用。例如，由钙硅酸盐组成的硅酸盐水泥，可被所有的无机酸腐蚀，而在一般的碱液(浓的烧碱液除外)中却是耐蚀的。由硅酸盐组成的普通陶瓷材料不耐氢氟酸和碱腐蚀，而一些新型陶瓷如高氧化铝陶瓷、氮化物陶瓷(如 Si_3N_4)、碳化物陶瓷(如 SiC)等的耐腐蚀性能却明显提高。

2. 材料的相结构与孔隙率

无机非金属材料的相结构由晶相、玻璃相和气相组成，晶相是固相，一般而言，玻璃相可以看做是过冷液相，因此陶瓷是包含着三态的混合体。

硅酸盐材料的耐蚀性与其结构有关。晶体结构的化学稳定性较无定型玻璃相结构高。例如，结晶的二氧化硅(石英)，虽属耐酸材料但也有一定的耐碱性，而无定形的二氧化硅就易溶于碱溶液中。具有晶体结构的熔铸辉绿岩也是如此，它比同一组成的无定形化合物具有更高的化学稳定性。

除熔融制品外，无机非金属材料或多或少总具有一定的孔隙率(气相)。孔隙会降低材料的耐腐蚀性，因为孔隙的存在会使材料受腐蚀作用的面积增大，侵蚀作用也就显得强烈，使得腐蚀不仅发生在表面上而且也发生在材料内部。当化学反应生成物出现结晶时还会造成物理性的破坏。

如果在材料的表面及孔隙中腐蚀生成的化合物为不溶性的，则在某些场合它们能保护材料不再受到破坏，水玻璃耐酸胶泥的酸化处理就是一例。当孔隙为闭孔时，受腐蚀性介质的影响要比开口的孔隙小。因为当孔隙为开口时，腐蚀性液体容易透入材料内部。

3. 腐蚀介质状况

硅酸盐材料的腐蚀速率似乎与酸的性质无关(除氢氟酸和高温磷酸外)，而与酸的浓度有关。酸的电离度越大，对材料的破坏作用也越大。酸的温度升高，离解度增大，其破坏作用也就增强。此外酸的黏度会影响它们通过孔隙向材料内部扩散的速度。例如，盐酸比同一浓度的硫酸黏度小，在同一时间内渗入材料的深度就大，其腐蚀作用也较硫酸强。同样，同一种酸的浓度不同，其黏度也不同，因而它们对材料的腐蚀速率也不相同。

5.2.2 玻璃的腐蚀

玻璃是非晶无机非金属材料，耐酸不耐碱。另外，玻璃在大气、弱酸等介质中，都可用肉眼观察到表面污染、粗糙、斑点等腐蚀迹象。玻璃的耐蚀性能与其结构有密切关系。

1. 玻璃的组成和结构

玻璃由 SiO_2、碱金属或碱土金属氧化物、Al_2O_3、B_2O_3 等多种氧化物组成，是经过熔融后的非晶相的物质。

对于玻璃的结构有两种理论，一种是聚合物理论，认为玻璃是由硅链组成的聚合物。另一种理论认为玻璃是由无规则的氧化物多面体网络排列而成的。

无规则的网络模型理论提出玻璃的结构如图 5.1 所示，玻璃是缺乏对称性及周期性的三维网络(图 5.1(b))，其中结构单元不像同成分的晶体结构那样做长期性的重复排列(图 5.1(a))。其结构是以硅氧四面体［SiO_4］为基本单元的空间连续的无规则网络所构成的牢固骨架，此为材料中化学稳定的组成部分。被网络外的阳离子如 K^+、Na^+、Ca^{2+}、

Mg^{2+}等所打断而又重新集聚的脆弱网络，它是材料中化学不稳定的组成部分(图5.1(c))。

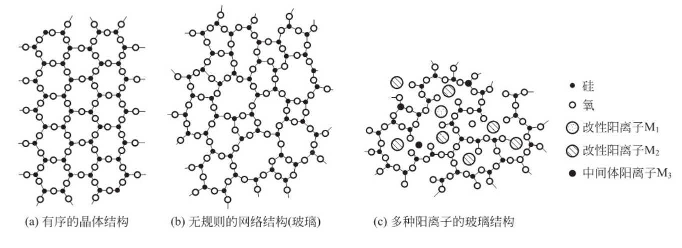


图5.1 玻璃结构二维示意

2. 玻璃的几种腐蚀形式

玻璃与水及水溶液接触时，可以发生溶解和化学反应。这些化学反应包括水解及在酸、碱、盐水溶液中的腐蚀和玻璃的风化。除这些普遍性的腐蚀外，还有由于相分离所导致的选择性腐蚀。

1）溶解

SiO_2是玻璃最主要的组元，pH对可溶性SiO_2的影响如图5.2所示。当$pH<8$时，SiO_2在水溶液中的溶解量很小；而当$pH>9$以后，溶解量则迅速增大。

这种效应可从图5.3所示的模型得到说明。

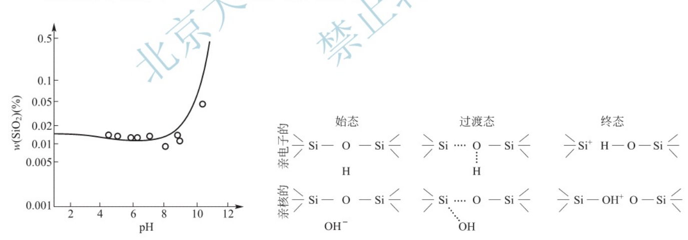


图5.2 SiO_2溶解度与pH值之间的关系(25℃)

图5.3 SiO_2溶解示意

(1) 在酸性溶液中，要破坏所形成的酸性硅烷桥困难，因而溶解少而慢。

(2) 在碱性溶液中，Si—OH的形成容易，故溶解度大。

2）水解与腐蚀

含有碱金属或碱土金属离子R(Na^+、Ca^{2+}等)的硅酸盐玻璃与水或酸性溶液接触时，不是“溶解”，而是发生了“水解”，这时，所要破坏的是Si—O—R键，而不是Si—O—Si键。这种反应起源于H^+与玻璃中网络外阳离子(主要是碱金属离子)的离子交换



$$\equiv Si—O—Na + H_2O \xrightarrow{\text{离子交换}} \equiv Si—OH + NaOH \quad (5-7)$$

公式(5－7)中的离子交换产物可进一步发生水化反应

$$\equiv Si—OH + 3/2H_2O \xrightarrow{\text{水化}} HO—\underset{\substack{|\\OH}}{\overset{\substack{OH\\|}}{Si}}—OH \quad (5-8)$$

上述这些反应实质是弱酸盐的水解。由于 H^+ 减少，pH 值提高，从而开始了 OH^- 对玻璃的腐蚀。

随着这一水化反应的进行，玻璃中脆弱的硅氧网络被破坏，从而受到侵蚀。但是反应产物 $Si(OH)_4$ 是一种极性分子，它能使水分子极化，而定向地附着在自己的周围，成为 $Si(OH)4 \cdot nH_2O$。这是一个高度分散的 $SiO_2—H_2O$ 系统，称为硅酸凝胶，其除一部分溶于溶液外，大部分附着在材料表面，形成硅胶薄膜。随着硅胶薄膜的增厚，H^+ 与 Na^+ 的交换速度越来越慢，从而阻止腐蚀继续进行，此过程受 H^+ 向内扩散的控制。

在酸性溶液中，R^+ 为 H^+ 所置换，但 Si—O—Si 骨架未动，所形成的胶状产物又能阻止反应继续进行，故腐蚀较少。

但是在碱性溶液中则不然。如图 5.3 所示，OH^- 通过如下反应

$$\equiv Si—O—Si\equiv + OH^- \longrightarrow \equiv SiOH + \equiv SiO^- \quad (5-9)$$

使 Si—O—Si 链断裂，非桥氧 $\equiv SiO^-$ 群增大，结构被破坏，SiO_2 溶出，玻璃表面不能生成保护膜。因此腐蚀较水或酸性溶液中重，并不受扩散控制。

一般来说，含有足够量 SiO_2 的硅酸盐玻璃是耐酸蚀的。但是，在为了获得某些光学性能的光学玻璃中，降低了 SiO_2，加入了大量 Ba、Pb 及其他重金属的氧化物，正是由于这些氧化物的溶解，使这类玻璃易被醋酸、硼酸、磷酸等弱酸腐蚀。此外由于阴离子 F^- 的作用，氢氟酸极易破坏 Si—O—Si 键而腐蚀玻璃

$$\equiv Si—\overset{H^+\ \ F^-}{O}—Si\equiv \longrightarrow \equiv Si\overset{F^-\ \ H^+}{\cdots} O—Si\equiv \longrightarrow Si—F + HO—Si\equiv \quad (5-10)$$

3）玻璃的风化

玻璃和大气的作用称为风化。玻璃风化后，在表面出现雾状薄膜，或者点状、细线状模糊物，有时出现彩虹。风化严重时，玻璃表面形成白霜，因而失去透明性，甚至产生平板玻璃粘片现象。

风化大多发生于玻璃储藏、运输过程中，温度、湿度比较高，通风不良的情况下，化学稳定性比较差的玻璃在大气和室温条件也能发生风化。

玻璃在大气中风化时，首先吸附大气中的水，在表面形成一层水膜。通常湿度越大，吸附水分越多。然后，吸附水中的 H_3O^+ 或 H^+ 与玻璃中网络外阳离子进行式(5－7)的离子交换和式(5－9)的碱侵蚀，破坏硅氧骨架。由于风化时表面产生的碱不会移动，故风化始终在玻璃表面上进行，随时间增加而变得严重。

在不通风的仓库储存玻璃时，若湿度高于 75%，温度达 40℃以上，玻璃就会严重风化。大气中含有的 CO_2 和 SO_2 气体，会加速玻璃的风化。

4）选择性腐蚀

如图 5.4 所示的 $SiO_2—B_2O_3—Na_2O$ 三元系中的“影线区”的成分，通过热处理(如 580℃，3～168h)可以形成双相组织，即孤立的硼酸盐相弥散在高 SiO_2 基体之中。这种双

相组织的玻璃在酸中发生了选择性腐蚀，富 B_2O_3 的硼酸盐相受侵，而高 SiO_2 的基体没有变化，从而形成疏松的玻璃。孔洞的直径在 3～6nm 之间，孔洞的体积可达总体积的 28%。由于溶去孔洞内部的高 SiO_2 的残存区的存在，再通过弱碱处理，可扩大孔洞直径。

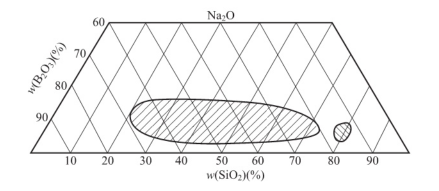


图 5.4 通过侵蚀可获得疏松玻璃的成分范围(影线区)

其他不少玻璃也具有这种相分离及选择性腐蚀的性能。例如，简单的钠玻璃也可通过上述的热处理-腐蚀工艺，获得孔洞直径为 0.7nm 的疏松玻璃，显示分子筛的功能。

5.2.3 混凝土的腐蚀

混凝土是一种很复杂的复合材料，其品种繁多，家族庞大。常规混凝土是由水泥或其他胶结材料、水、粗骨料、细骨料和其他掺和料按适当比例配合、拌制而成的混合物，且经一定时间硬化而成的人造石材。混凝土结构大多在室外遭受大气、河水、海水或土壤的腐蚀，而在地下或阴暗的场所，如排污水的混凝土管道，还有微生物腐蚀。造成混凝土腐蚀的原因可能只是某一种因素，也可能是多种因素的共同作用。混凝土的腐蚀是一个很复杂的物理的、化学过程。

1. 混凝土的结构及渗透性

混凝土是具有一定强度的各向异性非均匀材料，但依据其本身特性和为了研究方便，可以近似地把它当作各向同性均匀材料。从结构上来说，其主要是通过水泥等胶结材料将各种粗细骨料结合在一起而形成的，其中骨料与胶结材料之间，添加物与胶结材料、骨料之间都存在着界面，另外体系中还存在着大量的孔隙，内部还有水分凝结。这种多孔性物体，在存在内外压力差的情况下，无疑会发生液体或气体向内部迁移的渗透现象。

混凝土中用量最大的胶结材料是水泥，特别是波特兰水泥。水泥的主要组元是氧化物，在水泥行业这些氧化物的符号一般简化为一个英文字母，如 C=CaO，S=SiO_2，A=Al_2O_3，M=MgO，N=Na_2O，K=K_2O，P=P_2O_3，T=TiO_2，F=Fe_2O_3，f=FeO，H=H_2O，$\overline{C}$=CO_2，$\overline{S}$=SO_3 等，这样，$CaSiO_3$=CS，$Ca_3Al_2O_6$=C_3A。水泥的化学组分中，CaO、Al_2O_3、Fe_2O_3、SiO_2 是 4 种最基本、也是最主要的化学组分，是研究水泥材料的主要对象。

水泥生料在高温煅烧下，氧化钙将与氧化铝、氧化铁、氧化硅相结合，形成以硅酸钙和铝酸钙为主要成分的 4 种熟料矿物，它们是硅酸三钙(C_3S)、硅酸二钙(C_2S)、铝酸三钙(C_3A)、铁铝酸四钙(C_4AF)。水泥中 C_3S、C_2S、C_3A、C_4AF 的含量占 94%～98%，剩下的 2%～6%为氧化镁、硫酸钙和游离的氧化钙等。各种矿物成分间的比例改变时，水泥的性质即相应发生变化，如它们的水化热、抗腐蚀性能、强度等。普通波

特兰水泥大约由质量分数为75%的C_3S及C_2S和质量分数为25%的C_3A、C_4AF所组成，还有少量的C_5A_3、CA、C_3A_5、C_2F、CF等。此外，碱的质量分数(以Na_2O计算)为0.3%～2%。

水泥在混凝土中由于水合作用而变硬，成为"水泥石"，它的组成取决于水泥中各组元的水合反应

$$2C_3S+7H=C_3S_2H_4+3CH \quad \Delta H=-1114kJ\cdot mol^{-1} \tag{5-11}$$

$$2C_2S+5H=C_3S_2H_4+CH \quad \Delta H=-43kJ\cdot mol^{-1} \tag{5-12}$$

$$2C_3A+27H=C_4AH_{19}+C_2AH_8=2C_3AH_6+15H \tag{5-13}$$

有硫酸钙($C\overline{S}$)时，则

$$C_3A+3C\overline{S}H_2+26H=C_6A\overline{S}H_{32} \tag{5-14}$$

$$2C_3A+C_6A\overline{S}_3H_{32}+4H=3C_4A\overline{S}H_{12} \tag{5-15}$$

C_4AF的水合作用与C_3A相似，水合产物有$C_3(A，F)H_6$，C_2F水合则产生C_4FH_{13}、C_3FH_6及非晶的$Fe(OH)_3$。

水泥水化过程可简单地分为3个步骤：凝胶、胶凝、硬化。硬化后的微结构呈片状或针织状。

归纳起来，可把混凝土认为是三级别二相结构。三级别是混凝土结构、砂浆结构和水泥浆结构，二相是固相和气相。水泥中气相对应着一个重要的结构参数即孔隙，它的大小、分布和含量对混凝土的力学和耐蚀性能有着重要的影响。水泥石中的孔隙主要由凝胶孔、毛细孔和非毛细孔3部分组成。

混凝土结构中有孔隙，因而腐蚀性流体既可在混凝土结构的表面发生反应，也可通过孔隙渗进，在内部发生溶解或化学反应，这些作用的产物也可通过孔隙而流出。混凝土的渗透系数P的大小与混凝土的密实性有关，P随孔隙半径和有效孔隙率的增加而增加的关系分别见表5-1和表5-2。减少及缩小孔隙提高密实性对于降低P从而增加寿命是有利的。

表5-1　孔隙半径对渗透率及迁移机理的影响

孔隙半径/cm	渗透率/$cm\cdot s^{-1}$	迁移机理
$<10^{-5}$	$<10^{-8}$	分子扩散
$10^{-5}\sim10^{-3}$	$10^{-8}\sim10^{-7}$	分子流动
$>10^{-3}$	$>10^{-7}$	黏滞流动

表5-2　石灰石的孔隙率和渗透率之间的关系

有效孔隙率(%)	4.1	10.6	20.6	26.5
渗透率/$10^{-11}cm^2$	0.0001	0.004	1.54	18.5

2. 混凝土腐蚀的环境

按照介质的物理状态，腐蚀性环境介质可分为气态、液态、固态3种。液态腐蚀介质主要是水及水溶液，其腐蚀性因时因地而异，主要的影响因素是pH值及阴离子类型。空气对已硬化的混凝土一般不腐蚀。但是大气中的水蒸气在湿度较高时可凝聚成水膜，则有水的腐蚀。海滨的大气中还含有海盐微尘，工业区的大气中含有酸性气体，将会加剧腐

蚀。虽然气体介质的腐蚀没有液相腐蚀那么快、那么急剧，但由于在某些化学腐蚀性环境下，腐蚀性气体的浓度较高，而且为不可见的物质，与液态腐蚀性介质相比更不容易被及时发现并加以预防，并且气相的腐蚀也包括在液相腐蚀之内，因此混凝土结构气相腐蚀的研究是非常必要的。固体腐蚀介质比如干燥含盐的土壤、肥料、杀虫剂、除草剂、其他的松散化学制品等，可能与混凝土结构接触。在常温和无水的条件下，固体介质一般不具有腐蚀性，但是若这些固体能吸湿而形成液相，则能加速腐蚀(吸湿形成的液相浓度很高)。

3. 混凝土腐蚀的形式

混凝土的腐蚀可分为物理腐蚀和化学腐蚀两类。物理腐蚀也称作浸析腐蚀，即水或水溶液从外部渗入混凝土结构，溶解其易溶的组分，从而破坏混凝土。化学腐蚀是化学反应引起的腐蚀，即水或水溶液在混凝土表面或内部与混凝土某些组元发生化学反应，从而破坏混凝土。根据腐蚀产物的不同，化学腐蚀又可以分为酸性软水的腐蚀和结晶膨胀型腐蚀等。酸性软水的腐蚀可称之为中性化，其腐蚀产物是不具有凝胶能力的松软物质，易被水溶液冲走，容易与物理腐蚀结合，加剧腐蚀进程。结晶膨胀型腐蚀是混凝土受硫酸盐的作用，在其孔隙和毛细管中形成低溶解度的新产物，逐步累积，产生巨大膨胀应力，而使混凝土遭受破坏的。显然，化学腐蚀过程中必然存在着物理过程，而物理腐蚀在很大程度上也都是伴随化学腐蚀存在的。

1) 浸析腐蚀

水泥中可含游离的 $Ca(OH)_2$[CH]，也可通过式(5-11)及式(5-12)产生 CH，这些 CH 能被渗透水溶解而带走致使混凝土产生浸析腐蚀，影响其寿命。

雨水、雪水以及多数河水和湖水均属于软水。当混凝土与这些水长期接触时，水泥石中的 CH 将很快被溶解，每升水可达 1.3g。在静水及无水压情况下，由于周围的水易使 CH 饱和，使溶解作用中止。但在流水及压力水作用下，CH 将会不断被溶解，使水泥石结构疏松、碱度下降。水泥水化物只有在一定的碱度环境中才能稳定存在，如 C_3S 要求的碱度为 CaO 的饱和溶液浓度，C_3A 要求的 CaO 极限浓度为 $0.415 \sim 0.56 g \cdot L^{-1}$，所以 CH 的不断溶出又导致了其他水化产物的分解溶蚀，最终使混凝土遭到破坏。

通过分析浸析腐蚀的腐蚀过程可了解其影响因素。

设混凝土在使用期间 t 内单位表面积允许带走的 CaO 量为 Q，CaO 在水中的溶解度为 c，则单位表面积允许通过的水的量 W 为

$$W = Q/c \tag{5-16}$$

若考虑水渗入速度不随时间变化，则

$$W = Jt \tag{5-17}$$

式中，J 为水渗入时的渗透速率。

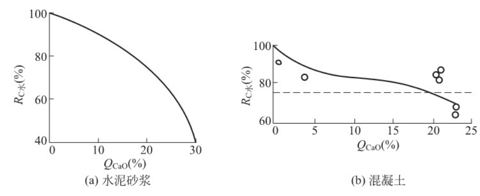
当水在一定压力下渗入时，J 与压力的关系如式(4-3)，显然

$$t = \frac{Q}{Pc(-\mathrm{d}p/\mathrm{d}x)} \tag{5-18}$$

式中，“—”只表示方向。

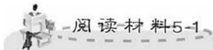
一般情况下，CaO 在水中的溶解度是不变的，工程条件决定了压力梯度也不能随意变化，因此从式(5-18)中可以看出，在浸析腐蚀情况下，要想提高混凝土的使用寿命则应提高单位面积允许带走的 CaO 的量 c 和降低渗透系数 P。单位面积允许带走的 CaO 的量

与单位质量混凝土中水泥用量、水泥中 CaO 含量和 CaO 的允许浸出率成正比，因此为减少混凝土的腐蚀，提高使用寿命，在工程上应使用含碱量高的混凝土，水泥应有高的标号和好的质量。可以预期，水泥砂浆和混凝土的强度损失将随石灰浸析量的增加而增加(图 5.5)。



(a) 水泥砂浆　　(b) 混凝土

图 5.5　石灰浸析时水泥砂浆和混凝土的强度损失



举例计算混凝土在使用条件下的最高允许渗透系数 *P*

设构件厚度 $l=10\text{cm}$，水压头 Δp 为 15m 的软水作用，混凝土设备工作 $t=100$ 年。CH 在渗透水中的浓度是变化的，设在侵蚀期间 CaO 在水中的平均浓度 $c=5\times10^{-4}\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$；波特兰水泥用量 $q=0.3\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$；每一克波特兰水泥平均含氧化钙 $q_{CaO}=0.65\text{g}$；假设 CaO 的允许浸出率(即这样浸出，混凝土强度仍在设计范围内)α 为水泥中 CaO 总量的 20%，若表面积 $A=1\text{cm}^2$，则在使用期允许带走的 CaO 的量 Q_{CaO} 为

$$Q_{CaO}=q\times\alpha\times q_{CaO}\times l\times A=q\times\alpha\times q_{CaO}\times l$$

带走 Q_{CaO} 所需的水量 W 为

$$W=Q_{CaO}/c$$

计算上式 W 所需渗透系数 P

$$W=P\times\Delta p/l\times t\times W=P\,\frac{\Delta p}{l}t$$

由此可得

$$P=\frac{\alpha\times q\times q_{CaO}\times l^2}{c\times\Delta pt}=1.65\times10^{-9}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$$

资料来源：肖纪美，曹楚南．材料腐蚀学原理．北京：化学工业出版社，2005.

2）化学腐蚀

环境中的 CO_2，游离酸、碱、镁盐等化合物可与混凝土中某些组元发生反应，而使后者受到腐蚀。常见的有两类问题。

(1) 中性化。含有 CO_2 的软水将会腐蚀波特兰水泥产物中的 $Ca(OH)_2$ 及 $CaCO_3$

$$Ca(OH)_2+CO_2=CaCO_3+H_2O \qquad (5-19)$$

$$CaCO_3+CO_2+H_2O=Ca(HCO_3)_2 \qquad (5-20)$$

此时混凝土发生碳化。

在某些条件下，混凝土的碳化会增加其密实性，提高混凝土的抗化学腐蚀能力。但

是，由于碳化会降低混凝土内部的碱度，破坏钢筋表面的钝化膜，使混凝土失去对钢筋的保护作用，将给混凝土中钢筋的防锈蚀带来不利的影响。在水和空气同时渗入的情况下，一般都会导致钢筋锈蚀，进而导致混凝土结构物的破坏。

在硬水中，沉积的碳酸盐层可以保护水泥石而使之腐蚀速率很低。如表5-3所示，在只有CO_2低及$CaCO_3$高的第1种情况，混凝土几乎不腐蚀。

表5-3 水的成分对混凝土腐蚀的影响

序号	水的硬度		对混凝土的腐蚀性
	$CaCO_3/10^{-6}$	$CO_2/10^{-6}$	
1	>35	<15	几乎无
2	>35 3.5～35	15～40 <15	微 微
3	>35 3.5～35 <3.5	40～90 15～40 <15	重 重 重
4	>35 3.5～35 <3.5	>90 >40 >15	强烈 强烈 强烈

归纳起来，影响混凝土碳化速度的主要因素可分为环境因素、材料因素两大类。归根到底，最主要的是与影响浸析腐蚀相同的混凝土本身的密实性和碱性储备的大小，即混凝土的渗透性及其$Ca(OH)_2$等碱性物质含量的大小。

工业废水、地下水等常含有盐酸、硝酸、氢氟酸以及醋酸等有机酸，这些酸类均可与水泥石中的$Ca(OH)_2$反应，生成易溶物，如

$$2HCl+Ca(OH)_2=CaCl_2(易溶)+H_2O \tag{5-21}$$

海水及地下水中常含有$MgCl_2$等镁盐，均可与水泥石中的$Ca(OH)_2$反应，生成易溶、无胶结能力的物质。

$$MgCl_2+Ca(OH)_2=CaCl_2(易溶)+Mg(OH)_2(无胶结能力) \tag{5-22}$$

(2) 膨胀腐蚀。膨胀腐蚀是指可溶性硫酸盐与水泥中的$Ca(OH)_2$和水合产物发生化学反应造成的腐蚀。硫酸盐腐蚀产物的溶解度小，它们的沉淀如石膏和硫铝酸钙，其体积比它们所置换的混凝土成分的体积大，所产生的应力可加剧混凝土的破坏。

Na_2SO_4水溶液通过如下反应可腐蚀水泥石中的$Ca(OH)_2$

$$Ca(OH)_2+Na_2SO_4+2H_2O=CaSO_4\cdot 2H_2O+2NaOH \tag{5-23}$$

硫酸铵($(NH_4)_2SO_4$)也可腐蚀$Ca(OH)_2$

$$(NH_4)_2SO_4+Ca(OH)_2=CaSO_4+2NH_4OH \tag{5-24}$$

NH_4OH分解产生的氨一部分溶于水，一部分以气体释放出来，因此上面反应极易向右进行。实验证明，$(NH_4)_2SO_4$是混凝土的强腐蚀性介质。

$MgSO_4$腐蚀$Ca(OH)_2$的反应如下

$$Ca(OH)_2+MgSO_4+2H_2O=CaSO_4\cdot 2H_2O+Mg(OH)_2 \tag{5-25}$$

碱金属硫酸盐不能腐蚀水合的硅酸钙，但$MgSO_4$可以，其反应如下

$$3CaO\cdot SiO_2+3MgSO_4+9H_2O=3(CaSO_4\cdot 2H_2O)+3Mg(OH)_2+3SiO_2 \tag{5-26}$$

上述硫酸盐腐蚀$Ca(OH)_2$的产物石膏能与水化铝酸三钙$3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O$发生

如下腐蚀反应

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 20H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O \quad (5-27)$$

其他硫酸盐如 $BaSO_4$、$PbSO_4$ 等虽可腐蚀混凝土，但它们的溶解度小，因而腐蚀速率很小。波特兰水泥的膨胀腐蚀与 SO_4^{2-} 的浓度有关，只有水中 SO_4^{2-} 的浓度小于 300mg·L^{-1} 腐蚀性才低微(表 5-4)。

表 5-4　水中硫酸盐浓度对普通波特兰水泥腐蚀性的影响

$c(SO_4^{2-})$/mg·L^{-1}	耐蚀性	$c(SO_4^{2-})$/mg·L^{-1}	耐蚀性
<300	低微	1501～5000	严重
300～600	低	>5000	很严重
601～1500	中等		

遭到硫酸盐侵蚀的混凝土表面一般将显白色。破坏一般首先在边缘或角处出现，接着就会产生混凝土的开裂及脱落并最终导致结构混凝土的破坏。

5.3　陶瓷基复合材料的腐蚀

假设陶瓷基复合材料的组成相之间化学上相容，那么，材料的热稳定性便由组元熔点、组元的分解温度或组元与周围环境的反应(通常是氧化反应)等来决定。由于大多数陶瓷基复合材料组元的熔点与分解温度超过 1500℃且这些数据与蒸气压等均可通过查阅有关热力学数据和相图得到，所以在此不再讨论。下面主要讨论陶瓷基复合材料的高温氧化行为。

预测复合材料的氧化及高温腐蚀行为极其困难。通常，某一组元的氧化行为，在热力学和动力学上要受其他组元的影响。组成相与杂质的界面在许多情况下也显著影响氧化行为。因此，复合材料的腐蚀行为，通常不能从组元的性质来推得。

为了讨论方便，对于氧化反应，可把陶瓷基复合材料的组成相分成 3 类。

(1) 氧化物。本身不氧化，然而，在其他氧化物或杂质与氧同时存在时，可形成低熔点的混合氧化物或玻璃。

(2) Si 的非氧化物。特别是 SiC、Si_3N_4、$MoSi_2$，假设体系中的氧偏压不太低，那么就会在其上形成一层有效的 SiO_2 保护层，从而限制氧化反应速度。

(3) 其他非氧化物。抗氧化能力相对较差，在温度低于 1000℃时，氧化速度很快。例如，TiC、TiN、B_4C、BN、TiB_2 等增强的陶瓷基复合材料。

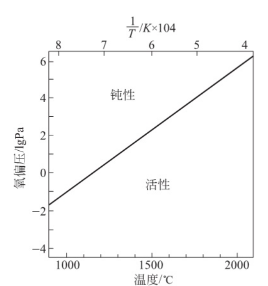


图 5.6　温度和氧偏压对 SiC 和 Si_3N_4 氧化的活性与钝性转变的影响

SiC 和 Si_3N_4 氧化的特征是发生由钝态向活性转变，其标志是 SiO_2 的分解和气化

$$2SiO_2 = 2SiO + O_2 \uparrow \quad (5-28)$$

这种转变由温度和氧偏压决定，如图 5.6 所示。

在钝化区，当压力为10^5Pa，温度为1000～1500℃时，氧化速度很低，此时，膜层的生长速度为10^{-12}～10^{-11} g·cm^{-2}·s^{-1}。不过，此区域的氧化反应对氧化层的性质很敏感。如果该层呈结晶态而不是非晶态，则其氧化速度要低得多。对于非晶态情况，随某些玻璃形成物引起的黏性的降低，氧化速度明显加快。

通常，在SiC和Si_3N_4与氧化物组成的复合材料中，SiC和Si_3N_4的抗氧化性能要降低。这是因为SiC层常常与氧化物组元反应，形成玻璃或混合氧化物。即使最终的反应产物是结晶的，随氧化速度的增加，中间低黏度的玻璃相也可能会形成。当此玻璃相渗透至晶界和界面时，氧化速度会进一步加快。

这种效应可用Al_2O_3/SiC复合材料来说明。这种复合材料在约1200℃空气中时，氧化明显加快。先形成SiO_2，随后与Al_2O_3反应生成莫来石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)，莫来石也是一个非平衡玻璃相。在某些复合材料中，发现这个相富含Ca。该玻璃相不仅使氧快速扩散至下面的SiC，而且通过渗透到界面和晶界，因而以提供氧进入材料通道的方式加快氧化。因此，SiC颗粒或晶须快速消耗并最终转变为莫来石

$$3Al_2O_3 + 2SiC + 3O_2 = Al_6Si_2O_{13} + 2CO \tag{5-29}$$

这个过程要求氧通过反应产物表面扩散入和CO扩散出材料。通过莫来石中的玻璃相和裂纹，这两个过程极易进行，并且氧化速度大约比纯SiC快一个数量级。最终反应产物含有莫来石，其中的Al_2O_3或SiO_2何者占优取决于复合材料中SiC的原始质量分数。

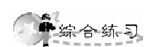
SiC/氧化物复合材料的氧化速度并非在任何情况下都以这种方式被加快。例如，在SiC晶须增强的Al_2O_3—ZrO_2复合材料中，在1000～1200℃时，SiO_2层是结晶的且该层为一有效的扩散阻挡层。

假设增强相为抗氧化性较差的非氧化物，并以孤立的颗粒或纤维形式存在；同时，假设此增强相氧化时所形成的氧化物与基体氧化物没有不利的反应发生，则这种复合材料可具有令人满意的抗氧化性。在这种情况下，在自由表面上化合物的氧化一旦完成，其氧化速度就减慢。

另外，复合材料的组元间的界面氧化作用也很重要。在某些复合材料中，用氧化来改善界面强度。例如，对于聚合物——前驱体SiC纤维增强的复合材料，其假塑性行为取决于弱的石墨界面。在氧化过程中，此界面可迅速由高强度的氧化物界面取代而变脆。

本 章 小 结

在三大类材料中，无机非金属材料的耐蚀性能是最好的。但这也不是说它就不能被腐蚀。陶瓷材料的腐蚀主要是陶瓷材料中的酸性氧化物SiO_2与碱起反应而引起的，腐蚀的发生与材料的结构密切相关，特别是受到材料中的孔隙的影响最大，其次受到腐蚀环境的影响。玻璃不耐氢氟酸与热磷酸，同时在碱性环境下，玻璃会被溶解或水解，从而造成腐蚀。在大气腐蚀环境下，玻璃还有可能被风化，某些特殊成分的玻璃由于内部结构的原因，还能造成选择性腐蚀的发生。混凝土受到的腐蚀主要有浸析腐蚀和化学腐蚀，其中化学腐蚀中又有酸性软水的腐蚀和生成膨胀性物质的腐蚀。陶瓷基复合材料的腐蚀受到复合材料中各个组元耐蚀性能的影响。



一、填空题

1. 在相结构上，无机非金属材料由__________、__________、__________组成。

2. 水泥中的4种主要熟料矿物是__________、__________、__________和__________。

3. 混凝土的中性化包括混凝土与________________的反应、与________________的反应和与________________等3类。

二、名词解释

孔隙率、玻璃的风化、混凝土、浸析腐蚀、碳化。

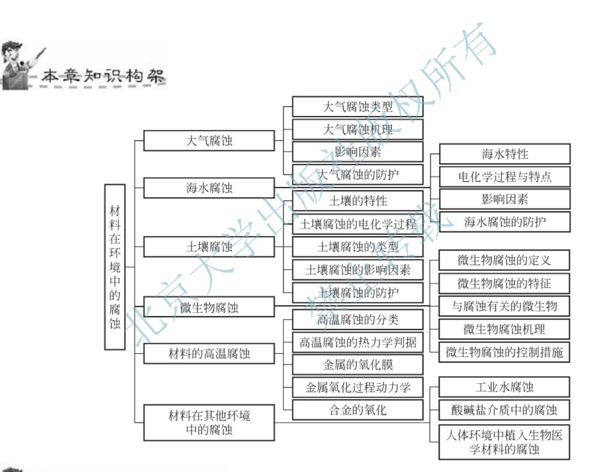
三、思考题

1. 试述影响无机非金属材料腐蚀的因素。

2. 玻璃的腐蚀有哪几种形式?

3. 混凝土的腐蚀有哪几种形式?

第 6 章 材料在环境中的腐蚀



本章教学目标与要求

- 掌握大气腐蚀的分类、特征和机理。
- 了解海水的特性和腐蚀特点；掌握影响海水腐蚀的因素和防止海水腐蚀的措施。
- 理解土壤的特性；掌握土壤腐蚀宏电池的类型；掌握杂散电流腐蚀产生的原因和控制办法。
- 掌握微生物腐蚀的特征；了解硫酸盐还原菌的腐蚀机理。
- 掌握高温腐蚀的分类；理解高温腐蚀热力学基本原理；理解氧化膜的形成与生长，结构与性质；掌握氧化膜的 PBR 比；掌握材料氧化过程典型动力学规律；掌握合金氧化中选择氧化的实现途径。
- 了解材料在工业水及酸、碱和盐中腐蚀的特点。
- 了解人体植入材料的种类，了解人体植入金属材料的腐蚀及控制措施。

导入案例

钢结构桥梁具有跨径大、承载能力强、施工工期短、服役年限长等特点，被世界各国广泛采用。它们一方面给人类提供了方便，另一方面身处湿热、酸雨、盐雾、工业大气、海洋大气等环境遭受着腐蚀，如何对钢结构进行卓有成效的防腐蚀、确保其长久寿命已成为钢桥梁设计和建造过程中的重要环节。

钢结构桥梁终日伫立户外日晒雨淋，受到介质作用容易发生腐蚀、如果没有有效的防腐蚀方法对钢结构进行保护，会导致钢桥梁的使用寿命大幅度下降甚至提前报废。

1959年—1981年欧洲最大的混凝土悬索桥保持者——唐卡维尔桥，2根主缆严重锈蚀，于1990年更换，为确保安全，又另加了2根主缆，因此该桥拥有4根主缆。举世闻名的英国伦敦塔桥，横跨泰晤士河，因主塔底下钢梁腐蚀生锈难以支撑1200t重的自重，于1993年6月被迫关闭重建新桥，20世纪的建筑杰作只能成为废弃的建筑物。20世纪20至30年代欧洲和北美发达国家建造的一批著名钢桥梁，由于当时的防腐蚀技术发展限制，无法对钢结构提供长久的保护，使得这些钢桥投入运营后腐蚀严重，不得不每隔3～5年定期涂装涂料进行维护，不但消耗大量的人力、物力、财力，同时还造成了严重的环境污染。有些钢桥只好降级使用或报废重建，从而造成巨大的经济损失。

我国从1978年至今，大量建设大跨径钢管拱桥、斜拉桥和悬索桥，钢桥梁建设取得了举世瞩目的成就，仅长江上就已建成几十座大桥。但由于经济发展的限制及对钢结构防腐蚀的重视程度不够，因钢桥梁发生锈蚀造成的工程事故接连发生，如广东海印大桥的拉索锈断事故、四川宜宾拱桥的吊杆腐蚀造成桥面坠落事故等，这两座桥的使用年限均不到10年。我国钢桥梁所处的环境相对比较恶劣：在相当广阔的区域内SO_2污染严重，空气中SO_2浓度超过标准的城市不断增多；1/3的国土面积被酸雨覆盖，pH在5～6之间；海洋大气中的氯离子弥漫在很多沿海地区。因此，为新建钢桥梁寻求长效的防腐蚀方法已成为桥梁建设者的重要任务。

问题：

(1) 导入案例中介绍的钢结构桥处在何种环境中，该环境的腐蚀特点是什么？

(2) 基于已学过的知识，说明钢结构桥可能发生哪些腐蚀形态。

资料来源：张伯权. 钢结构桥梁的防腐蚀方法. 世界桥梁，2006(3).

6.1 大气腐蚀

金属材料暴露在大气自然环境条件下，由于大气中水和氧等物质的化学和电化学作用而引起的腐蚀称为大气腐蚀。大气腐蚀是最为常见的腐蚀现象。据统计，化工厂约有70%的金属构件是在大气环境中工作的。另外，在大气中使用的钢材量一般超过全世界钢产量的60%，长期暴露在大气环境下的钢轨桥梁、武器装备、运输器械、各种机械设备、管道等金属材料都会遇到大气腐蚀问题。大气腐蚀也能使许多金属构件遭到严重的破坏。例如，某厂硫酸车间的钢结构，大气腐蚀的深度每年竟达0.5mm，涂刷的漆膜只使用3个

月就全部脱落。各种大气腐蚀若以失重和损失价值来计算的话，比任何其他单独环境下的腐蚀都要严重。据估计，因大气腐蚀所造成的金属损失约占金属总腐蚀损失量的50%以上。而随着矿物能源的过度使用和空气污染的加重，材料的大气腐蚀日趋严重。因而研究大气腐蚀的现象及规律，了解影响大气腐蚀的因素，制定防止大气腐蚀的有效措施，具有十分重要的现实意义。

大气腐蚀的速度随地理位置、季节而异。由于影响因素很多，腐蚀反应动力学变量错综复杂，很难由实验室试验数据获得平均结果。随着大气环境的不同，其腐蚀破坏的严重程度有很大差别。在含有硫化物、氯化物、煤烟、尘埃等杂质的环境中金属腐蚀会大大加重。例如，钢在海岸上的腐蚀要比在沙漠中的大400～500倍，离海岸越近，腐蚀也越严重。空气中的SO_2对钢、铜、镍、锌、铝等金属的腐蚀速率影响很大，特别是在高湿度情况下，SO_2会大大加速金属的腐蚀。

就腐蚀类型而言，大气腐蚀是一种液膜下的电化学腐蚀。这种腐蚀形式和浸在电解质溶液中的腐蚀有所不同。由于金属表面上存在着一层饱和氧的电解液薄膜，使大气腐蚀优先以氧去极化过程进行腐蚀。另一方面，在薄层电解液下很容易产生阳极钝化，固体腐蚀产物常呈层状沉积在金属表面，因而带来一定的保护性。例如，钢中含有千分之几的铜，由于生成一层致密的、保护性较强的锈膜，使钢的耐蚀性得到明显改善。这也为采用合金化的方法提高金属材料的耐蚀性指出了有效的途径。

大气腐蚀不是一种腐蚀形态，而是一类腐蚀的总称。一般情况下，大气腐蚀多数表现为均匀腐蚀。例如，表面很光洁的钢铁零件在潮湿的空气中过不了多久就会生锈；锌、铝表面布满白色腐蚀产物；光亮的铜零件变暗或产生铜绿等。但是不同材料及环境差异也会出现局部腐蚀。

(1) 点蚀。点蚀是铝及铝合金大气腐蚀的主要形式。

(2) 缝隙腐蚀。在大气环境特别是海洋大气环境中，金属与金属或金属与非金属的连接处，常会发生缝隙腐蚀。

(3) 电偶腐蚀。大气环境中许多设备与构件是由多种金属组合的，如铜与铁、铝与铜等，在水膜下很容易发生由双金属接触引起的电偶腐蚀。

(4) 应力腐蚀。可以热处理强化的高、中强度铝合金在潮湿工业大气和海洋大气中，铜合金在含有NH_3的潮湿大气中都会发生应力腐蚀开裂。

(5) 选择性腐蚀。含锌量大于15%的黄铜在湿热大气和海洋大气中常发生脱锌腐蚀。灰铸铁在潮湿工业大气中也会发生石墨化腐蚀。

6.1.1 大气腐蚀类型

大气腐蚀的分类多种多样。可按地理和空气中含有微量元素的情况(工业、海洋和农村)分类；可按气候(热带、湿热带、温带等)分类；也可按水汽在金属表面的附着状态分类。从大气腐蚀形成条件看，金属材料的大气腐蚀主要是受大气中所含的水分、氧气和腐蚀性介质(包括NaCl、CO_2、SO_2、烟尘、表面沉积物)的联合作用而引起的破坏。主要参与大气腐蚀过程的是氧和水汽，二氧化碳虽参与锌和铁等某些金属的腐蚀过程，形成腐蚀产物碳酸盐，但它的作用是次要的。氧在大气腐蚀中主要参与电化学腐蚀过程，而材料表面的水膜则是参与该过程的电解液层。由于电解质液膜的存在，形成了电化学腐蚀的条件，才使金属受到明显的大气腐蚀，而且随着液膜厚度不同，其腐蚀速率不同。电解液层

主要由大气中的水汽形成，水汽在大气中的含量常用相对湿度来表示。水汽含量随地域、季节、时间等条件而变化，它是决定大气腐蚀速率和腐蚀历程的主要因素。因此，按照金属表面的潮湿程度不同，也就是按照金属表面电解液膜的存在和状态不同，可以把大气腐蚀分为 3 种类型。

1. 干大气腐蚀

在空气非常干燥的条件下(通常 RH＜60%～80%)，金属表面没有水膜存在时的腐蚀称为干大气腐蚀。这种腐蚀主要是由纯化学作用引起的，属于化学腐蚀中的常温氧化。其特点是在金属表面形成不可见的保护性氧化膜。例如，在清洁而又干燥的室温大气中，大多数金属表面生成一层极薄的(1～4nm)氧化膜。在含有微量硫化物的空气中，由于金属硫化物膜的晶格有许多缺陷，它的离子电导和电子电导比金属氧化物大得多，硫化物膜还比氧化物膜厚得多，使铜、银这些金属表面变得晦暗，出现失泽(形成了一层可见薄膜)现象，从而影响其美观和电接触点的导电性，但无明显的破坏。金属失泽和干的氧化作用之间有着密切关系，其膜的成长服从抛物线规律，而在室温下的清洁空气中则按对数规律增厚。

2. 潮大气腐蚀

在相对湿度足够高(60%～80%＜RH＜100%)时，在金属表面存在肉眼看不见的极薄液膜(10nm～1μm)时所发生的腐蚀称为潮大气腐蚀。这种水膜是由于毛细管作用、吸附作用或化学凝聚作用而在金属表面上形成的。干、潮大气腐蚀之间存在一个临界相对湿度，当空气中相对湿度达到某一临界值时，水分在金属表面形成水膜时的相对湿度称为金属腐蚀临界相对湿度。当超过临界相对湿度时，发生潮大气腐蚀，如铁在没有被雨、雪淋湿环境中的生锈。

3. 湿大气腐蚀

当空气相对湿度接近 100%以及当水分以雨、雪、飞沫等形式直接落在金属表面上时，金属表面上凝聚成肉眼可见的液膜层时的腐蚀称为湿大气腐蚀。潮的和湿的大气腐蚀都属于电化学腐蚀。

以上 3 种类型的大气腐蚀的机理和腐蚀速率各不相同，它们的关系如图 6.1 所示。大气腐蚀速率与水膜层厚度之间的关系大致可分为 4 个区域。

(1) 区域Ⅰ。当大气湿度特别低时，金属表面上只有约几个分子层厚(1～10nm)的吸附水膜，还没有形成连续的电解液膜，腐蚀速率很小，实际上属于化学腐蚀中的常温氧化情况，相当于干大气腐蚀状态。金属 Cu、Ag 等在含有硫化物污染了的空气中的失泽现象即属于干大气腐蚀。

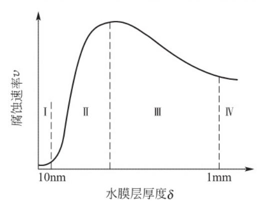


图 6.1　大气腐蚀速率与金属表面上水膜层厚度之间的关系

(2) 区域Ⅱ。金属表面水膜厚度可达几十个或几百个水分子层厚，约 10nm～1μm，形成连续的电解液薄膜，开始了电化学腐蚀过程，腐蚀速率急剧增加，对应于“潮大气腐蚀”状态。

(3) 区域Ⅲ。当可见的液膜层厚度为 1μm～1mm 时，进入湿大气腐蚀区。随着液膜厚度进一步增加，

氧的扩散变得困难，因而腐蚀速率明显下降。

(4) 区域Ⅳ。金属表面水膜厚度大于1mm，相当于金属全浸在电解质溶液中的腐蚀，腐蚀速率基本不变，发生湿大气腐蚀。区域Ⅲ和区域Ⅳ为湿大气腐蚀区域。

在实际的大气条件下，大气湿度一般不会太低，而且干大气腐蚀速率低微。因此通常所说的大气腐蚀是指在常温下潮湿空气中的腐蚀，一般环境的大气腐蚀大多是在Ⅱ、Ⅲ区进行的。但应当指出，随着气候条件(晴、雨、雪、白天、夜晚等)和金属表面状态(氧化物、盐类的附着情况)的变化，各种腐蚀形式可以互相转换，交替发生。例如，最初处于干大气腐蚀形式下的金属，当周围大气湿度增大或由于生成了吸水性的腐蚀产物时，可能就会按照潮大气腐蚀历程进行腐蚀。当雨水直接落到金属表面上时又转变为湿大气腐蚀，而当雨后金属表面上的可见膜被蒸发后，就又重新按照潮大气腐蚀形式进行腐蚀。

6.1.2 大气腐蚀机理

大气腐蚀是金属表面处于薄层电解液膜下的腐蚀，具有电化学本质，是电化学腐蚀的一种特殊形式。腐蚀过程服从电化学腐蚀的一般规律。同时，由于电解液膜比较薄，而且常常干湿交替，所以大气腐蚀又具有自身的特点。

一些产品或金属材料在加工、搬运或使用过程中，会沾上手汗等，这些都会提高液膜的电导和腐蚀性，促使腐蚀加速。又如各种军用产品要适应于复杂的环境气候条件，当在低温、潮湿、盐雾、风沙等恶劣环境条件下，气候变化将会严重影响无线电整机、光学仪器、弹药等装备的可靠性，会使军用产品产生腐蚀、水解、长霉等现象，会使电子元件和机件功能减退或失灵，这些都是由于在大气条件下电解液薄膜发生腐蚀的结果。

这种液膜是由于水分(雨、雪等)直接沉降，或者是由于大气湿度或气温的变动以及其他种种原因引起的凝聚作用而形成的。如果金属表面仅仅存在着纯水膜时，还不足以促成强烈的腐蚀，因为纯水的导电性较差。实际上金属发生强烈的大气腐蚀往往是由于薄层水膜中含有水溶性的盐类以及腐蚀性气体。

1. 金属表面上水膜的形成

要了解“潮的”和”“湿的”大气腐蚀，首先要了解在水汽未饱和时的大气中金属的表面状态。在90%相对湿度的大气下，水汽膜的厚度小于两个水分子厚。60%相对湿度下，水汽膜大概只有一个水分子厚。这一结果是在不带氧化物的金属上以及在有氧化膜的铝上得到的，并且在铂、银和硫化锌上得到证实。当金属表面上存在很少一点吸湿性的附着物时，即使有$10^{-7}g/cm^2$这样少的KOH，在相对湿度为50%时，至少也可以从大气中吸收5个分子层的水，如果相对湿度为90%时，则可以吸收25个分子层的水。这就说明，为什么掉落在铁上的吸湿性物质的微粒会引起铁的腐蚀。

水汽膜是不可见液膜，其厚度为2～40个水分子层。当水汽达到饱和时，在金属表面上会发生凝结现象，使金属表面形成一层更厚的水层，此层称为湿膜。湿膜是可见液膜，其厚度约为1～1000μm。

1) 水汽膜的形成

在大气相对湿度小于100%而温度又高于露点时，金属表面上也会有水的凝聚。水汽

膜的形成主要有如下3种原因。

(1) 毛细凝聚。研究表明：液面的曲率半径越小，饱和蒸汽压的值越小，水蒸气就越易凝聚。当平液面上的水蒸气还未饱和时，水蒸气就可优先在凹形的弯液面上凝聚。在金属表面的氧化膜、零件之间的缝隙、腐蚀产物、镀层中的孔隙、材料的微细裂缝及落在金属表面上的灰尘和碳粒下的缝隙等，会形成许多曲率半径很小的毛细管凹面，在相对湿度未达100%时，水蒸气就会优先在这些部位凝聚。这种由于毛细管效应引起的优先凝聚叫做毛细凝聚。在大气腐蚀时，往往观察到在缝隙中、有灰尘或有锈层的金属表面上，其锈蚀过程特别快，这都是由于毛细凝聚作用的结果。

(2) 吸附凝聚。在相对湿度低于100%，而未发生纯粹的物理凝聚之前，由于固体表面对水分子的吸附作用，也能形成薄的水分子层，这种优先凝聚叫做吸附凝聚。吸附的水分子层数随相对湿度的增加而增加，吸附水分子层的厚度也与金属的性质及表面状态有关，金属表面越粗糙，相对湿度越高，吸附效应越强。一般吸附的水膜为几十个分子层的厚度。

(3) 化学凝聚。若腐蚀金属表面上存在着能同水结合的盐类或可溶的腐蚀产物时，将会引起水分在相对湿度大大低于100%时的化学凝聚。由于盐溶液的蒸汽压力低于纯溶剂上的蒸汽压力，盐溶液在金属表面上存在，会使水汽的凝聚变得更加容易。这种由于物质吸附了水分并与之发生化学作用，促进水蒸气在这种物质表面上优先凝聚的现象叫做化学凝聚。例如，金属表面落上或生成吸水性的化合物($CuSO_4$、$ZnCl_2$、NaCl、NH_4NO_3 等)，即便它已形成溶液，也会使水的凝聚变得容易。当金属表面落上铁盐或钠盐(手汗、盐粒等)时，水分在相对湿度为70%～80%时就会凝聚，有电解质同时存在，会特别容易促进腐蚀。

以上3种优先凝聚作用使得金属表面在相对湿度未达100%，大气中水汽含量未达到饱和蒸汽压时就会形成水膜。不过这种水膜只有在相对湿度超过临界相对湿度后，才会导致金属发生明显的腐蚀，而直接降落和溅落形成的可见水膜(湿膜)，在任何相对湿度下都会使金属产生较快的腐蚀。

2) 湿膜的形成

金属暴露在室外，其表面易形成约1μm～1mm厚的可见水膜。如雨、雪、雾、露、融化的霜和冰等大气沉降物的直接降落、水分的飞溅(海水的飞沫)，周期浸润(海平面上工作的零件，周期地与水接触的构件等)，空气中水分的凝结(露点以下水分的凝结、水蒸气的冷凝等)等属于这种情况。

饱和凝结现象也是非常普遍的。这是由于有些地区(特别是热带、亚热带及大陆性气候地区)的气温变化非常剧烈，即使在相对湿度低于100%的气候条件下，也易造成空气中水分的冷凝。温差越大引起凝露的相对湿度也就越低。例如，我国株洲地区，因其昼夜温差大(15℃左右)，所以只要相对湿度达到35%左右时，就能凝露，这类地区的腐蚀现象是较严重的。此外，强烈的日照也会引起剧烈的温差，因而造成水分的凝结现象。

由此可见，为了防止金属制品的腐蚀，规定仓库和车间内的环境条件为，在没有恒温恒湿调节时，应保持昼夜温差小于6℃，相对湿度低于70%，并避免日光的直接照射。

湿膜情况下发生的腐蚀和水汽膜下发生的腐蚀不同，其腐蚀历程类似于沉浸在水中条

件下的腐蚀历程，只是氧的补给情况比浸于水中或比水流经管道时更好。而水汽膜下的潮腐蚀，只有当大气的相对湿度超过某一临界值时，潮腐蚀才会变得重要起来。不同的金属对应着不同的临界湿度，即在超过此值的情况下，存在于表面上的某些吸湿性物质(或是在腐蚀过程中形成的吸湿性产物)就可以从大气中吸收水，这样腐蚀就可以按照类似于沉浸条件下所遇到的历程继续下去。

2. 大气腐蚀的特点

作为液膜下的电化学腐蚀，大气腐蚀与浸液腐蚀相比，具有以下几方面的特点。

(1) 液膜的表积比极大，具有极好的溶氧条件，使之一方面始终为氧所饱和，另一方面氧极易到达金属表面，所以大气腐蚀具有吸氧腐蚀的优越条件。

(2) 由于液膜的高含氧特征及金属离子水化过程的困难，容易促成阳极极化乃至阳极钝化。

(3) 腐蚀产物残留沉积于金属表面，它们的特性对腐蚀过程影响极大，有的具有保护作用，能够抑制腐蚀的发展，有的可能进一步加速腐蚀过程产生不良后果。

(4) 大气腐蚀的电极过程特征随着大气条件的不同而变化。

3. 大气腐蚀的电化学过程

金属表面凝结出来的水膜，并不是纯净的水。空气中的气体(N_2、O_2、CO_2)以及工业大气中的气体杂质(如 SO_2、NH_3、HCl、NO_2 等)和盐类等，就会溶解在金属表面的水膜中，形成电解质溶液。由于金属表面的电化学不均匀性，此时金属表面构成各种腐蚀电池，开始电化学腐蚀。

1) 阴极过程

当金属发生大气腐蚀时，由于水膜很薄，氧的扩散比全浸状态下更容易，很容易到达阴极表面，所以大气腐蚀中的阴极过程主要是依靠氧的去极化作用，即氧作为去极化剂在阴极进行还原反应。即使是电位较负的金属，当从全浸状态下的腐蚀转变为大气腐蚀时，阴极过程也会由氢去极化为主转变为氧去极化为主。

全浸电解液条件下的电化学过程在中性、碱性和弱酸性溶液中是氧的去极化作用，而在强酸性溶液中以氢去极化为主。但在薄液膜的大气腐蚀条件下，氧通过液膜到达金属表面的速度很快，并得到不断供给，液膜越薄，扩散速度越快，阴极上氧去极化过程越有效。但当液膜未形成时，氧的阴极去极化过程就受到阻滞。

阴极过程通常是氧的去极化反应。阴极过程的反应为

在中性或碱性液膜下 $$O_2+2H_2O+4e \rightarrow 4OH^- \tag{6-1}$$

在酸性液膜下 $$O_2+4H^++4e \rightarrow 2H_2O \tag{6-2}$$

2) 阳极过程

阳极过程就是金属作为阳极失去电子的溶解过程，在大气腐蚀条件下，阳极过程的反应为

$$Me+xH_2O-ne \rightarrow Me^{n+}\cdot xH_2O \tag{6-3}$$

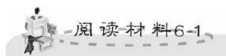
当大气腐蚀时，随着金属表面水膜的减薄，氧易于通过水膜而促进阳极钝化。同时，在很薄的吸附水膜中阳离子的水化作用发生困难，使得阳极过程受到阻滞。

3) 欧姆电阻

大气腐蚀过程中，随着金属表面液膜的减薄，阴极过程更容易，除了阳极过程进行得

越困难外，还会使腐蚀微电池的欧姆电阻增大，导致腐蚀微电池作用减少。

总之，腐蚀过程动力学(速度)问题是与电极的极化、导电过程及离子迁移等密切相关的。哪一过程中的阻力(受到阻滞的程度)最大，这一过程就控制着整个腐蚀过程的进行，该过程的速度就决定着整个腐蚀速率。大气腐蚀的速度、电极过程的特征随大气条件的不同而变化。随着金属表面电解液膜变薄，大气腐蚀的阴极过程更容易进行，而阳极过程则变得越来越困难。对于潮大气腐蚀，腐蚀过程主要受阳极过程控制；对于湿大气腐蚀，腐蚀过程主要受阴极过程控制，但其阴极控制程度已比全浸时有所减弱；水膜达到一定厚度时，腐蚀过程受阴、阳极过程的共同控制。而对于宏观电池接触腐蚀来讲，腐蚀却多半为欧姆电阻控制。当液膜极薄时，液膜的导电性很差，反应阻力增大，腐蚀过程可能由欧姆电阻控制。可见随着水膜厚度的变化，电极过程控制特征发生了明显的变化。了解这一点对采取适当的腐蚀控制措施有着重要的意义。



我国大气腐蚀性特征及区域划分

我国根据气候条件可以分为：温带气候区、亚热带气候区、热带气候区、高原气候区。目前，我国针对这些地区气候特点开展的腐蚀试验较少，而且起步较晚。

我国大气腐蚀性特征为以下几点。

(1) 我国西部广大地区(占国土面积的 1/2 左右)是较干旱的区域，大气相对湿度常年低于 60%，腐蚀现象非常轻微。

(2) 我国东部地区有较明显的大气腐蚀现象，其腐蚀速率高低分布随地区的纬度不同而变化，趋势是由北向南随着纬度的降低腐蚀速率逐渐增高。

(3) 我国东部地区大致可由长江为界分为南、北两部分，北部虽有腐蚀现象，但多属于轻微级别；南部广大地区多属于中等腐蚀级别，仅最南端的少部分地区腐蚀稍重。

(4) 在典型气候环境中，海洋大气对腐蚀的影响最大，因此沿海城市钢腐蚀速率明显超过内地城市，但这种影响在距海岸线 20 公里以外则逐渐减弱；工业大气对腐蚀的影响次之，随着时间的延长，这种影响也逐渐减弱。

我国大气腐蚀区域大致可划分为以下 5 个区。

(1) 微腐蚀区(RH<60%，年平均腐蚀速率<8.0μm/a)，包括新疆、西藏、青海、宁夏、甘肃、内蒙古等广大西部区域，占我国疆土面积的 50%左右。

(2) 弱腐蚀区(RH=60%～70%，年平均腐蚀速率为 8～10μm/a)，黄河以北广大地区，占我国疆土面积的 15%左右。

(3) 轻腐蚀区(RH=70%～75%，年平均腐蚀速率为 10～15μm/a)，黄河以南，长江以北广大地区，占我国疆土面积的 14%左右。

(4) 中腐蚀区(RH=75%～80%，年平均腐蚀速率为 15～20μm/a)，长江以南广大地区，占我国疆土面积的 20%左右。

(5) 较强腐蚀区(RH>80%，年平均腐蚀速率为 20～30μm/a)，海南岛、雷州半岛及西双版纳热带湿润地区，占我国疆土面积的 1%左右。

资料来源：王振尧．我国自然环境大气腐蚀性调查．腐蚀与防护，2003(8).

4. 钢的大气腐蚀

1）大气腐蚀产物

钢在大气中腐蚀能产生锈层，普通碳钢表面所形成的锈层保护性不大，而加有某些合金元素的低合金耐候钢的锈层具有很好的保护作用，同时外表色泽也符合建筑要求，可用于建造无油漆的大型建筑物。

由于大气腐蚀环境条件及材料成分的变化，锈层的成分和结构也随之变化。从大气腐蚀的发生过程而言，腐蚀可分为诱导期、前期和腐蚀期3个阶段。

(1) 诱导期。金属暴露在空气中，如无防护，很快会失去光泽，生成腐蚀产物膜。这个时期为诱导期，此时氧气在金属表面潜伏。

(2) 前期。此时生成了Fe_2O_3、Fe_3O_4、FeO，构成铁锈。有时在发暗的金属表面，短时间内就可出现黑斑和铁锈，这就是腐蚀前期的特征。在相对湿度超过70%时，碳钢在120min之后便可见到铁锈。

(3) 腐蚀期。金属开始腐蚀后，腐蚀扩大，蔓延到金属的其他部分。如对腐蚀没有进行控制，由于铁锈是疏松的，腐蚀将不断进行下去，直到金属被完全腐蚀。腐蚀期生成铁锈的成分很复杂，一般可表示为$m\mathrm{Fe(OH)_2}\cdot n\mathrm{Fe(OH)_3}\cdot p\mathrm{H_2O}$，$m$、$n$、$p$随条件不同有很大差异。用X射线检查铁锈，主要成分是α-FeOOH、γ-FeOOH和Fe_3O_4。

通常锈层分内外两层。内层紧靠钢和锈的界面上，附着性好，结构致密，能起到一定的保护作用，主要由致密的少许Fe_3O_4晶粒和非晶FeOOH构成；外层由容易剥落的疏松的结晶α-FeOOH和γ-FeOOH构成。图6.2是锈层断面示意图。在工业大气中，碳钢锈层中常存在一些盐类结晶，如$FeSO_4\cdot 7H_2O$、$FeSO_4\cdot 4H_2O$、$Fe_2(SO_4)_3$等，有的铁锈还含有$FeSO_4$、$FeCl_2$、$FeCl_3$等，它们的存在降低了锈层的保护性。

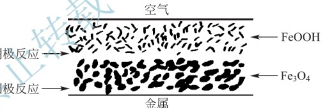


图6.2 Evans锈层模型示意

2）锈层形成后的腐蚀机理

由于大气腐蚀的条件不同，锈层的成分和结构往往是很复杂的。在较长的一段时间内，人们一直认为钢铁材料大气腐蚀的阴极过程只有氧的还原。后来研究发现，在一定条件下，已经形成的腐蚀产物会影响后继大气腐蚀的电极过程。Evans提出处于潮湿条件下的锈层可以起到强氧化剂的作用，Evans锈层模型示意如图6.2所示。

在锈层内阳极反应发生在金属/Fe_3O_4界面上

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \tag{6-4}$$

阴极反应发生在Fe_3O_4/FeOOH界面上

$$6FeOOH + 2e \rightarrow 2Fe_3O_4 + 2H_2O + 2OH^- \tag{6-5}$$

即锈层内发生了式(6-6)的还原反应，锈层参与了阴极反应过程

$$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} \tag{6-6}$$

当锈层干燥时，即外部气体相对湿度下降时，锈层和底部基体钢的局部电池成为开路，在大气中氧的作用下锈层内的Fe^{2+}重新氧化成为Fe^{3+}的氧化物，因此，在干湿交替的情况下，锈层能加速钢的腐蚀过程。

一般来说，在大气中长期暴露的钢的腐蚀速率逐渐减慢。原因有二：首先是锈层的增

厚会导致电阻增大和氧的渗入困难，这些将使锈层的阴极去极化作用减弱；再者附着性良好的锈层内层将减少活性阳极面积，增大阳极极化。

6.1.3 大气腐蚀的影响因素

大气腐蚀的影响因素很复杂，它主要取决于大气的湿度、温度、成分和大气中的污染物等条件。

1. 气候因素

1）大气的相对湿度

空气中含有水蒸气的程度叫湿度。水分越多空气越潮湿，通常用 $1m^3$ 空气中所含的水蒸气的克数来表示潮湿程度，称为绝对湿度。在一定温度下空气中能包含的水蒸气量不高于一定极限(不高于大气中的饱和蒸汽值)，温度越高空气中达到饱和的水蒸气量就越多。所以习惯用在某一温度下，空气中的水蒸气压与同一温度下空气的饱和水蒸气压的比值，以 RH 表示相对湿度。当空气中水蒸气量增大到饱和状态，就出现细滴状的水露。

若使未被水蒸气饱和(RH<100%)的空气冷却至一定的温度并达到饱和极限时，同样可以由空气中分离出雾状的水分。因此，降低温度或增大空气中的水蒸气量都会使之达到露点(凝结出水分的温度)。此时，在金属上开始有小液滴沉积。

相对湿度决定了金属表面的水膜厚度，也就决定了大气腐蚀的类型、腐蚀控制因素及腐蚀速率，因此，湿度是影响大气腐蚀的首要因素。湿度的波动和大气尘埃中的吸湿性杂质容易引起水分冷凝，在含有不同数量污染物的大气中，金属都有一个临界相对湿度，超过这一临界值腐蚀速率就会突然猛增。在临界值之前，腐蚀速率很小或几乎不腐蚀。出现临界相对湿度，标志着金属表面上产生了一层吸附的电解液膜，这层液膜的存在使金属从化学腐蚀转为电化学腐蚀。由于腐蚀性质发生了突变，因而腐蚀大大增强。

大气腐蚀金属的临界相对湿度与金属种类、表面状态、大气成分等因素有关。正常情况下，金属的临界相对湿度在 70%左右，常用金属的腐蚀临界相对湿度为：铁 65%、锌 70%、铝 76%、镍 70%。但在特殊情况下，如金属表面越粗糙，缝隙与小孔越多，存在氧化物、吸潮的盐类及灰尘等污物时，由于毛细管的凝聚作用，其结露的临界相对湿度降低。结露是指当金属与比其表面温度高的空气接触时，空气中的水蒸气可在金属表面凝结的现象，它是金属发生潮大气腐蚀的基本原因。这就是我们经常见到的在钢铁构件的狭缝中，盖有灰尘的表面或有锈层处，特别容易生锈的原因。

2）温度和温差

环境温度及温差是影响大气腐蚀的又一重要因素，温差比温度的影响还大。它会影响金属表面水汽的凝聚、水膜中各种腐蚀气体和盐类的溶解度、水膜的电阻以及腐蚀电化学反应的速度。当相对湿度达到金属腐蚀的临界相对湿度时，温度的影响十分明显。温度升高，阴、阳极反应速度加快，腐蚀速率增大。按一般化学反应，温度每升高 10℃，反应速度约提高 2 倍，所以，在湿热带或雨季，金属的大气腐蚀很严重。但是若绝对湿度不变，升温将降低相对湿度，使水膜减薄。如果升温使相对湿度低于金属临界相对湿度时，温度对大气腐蚀影响很小，无论温度多高，因为潮大气腐蚀变为干大气腐蚀，环境干燥，金属

腐蚀轻微。

在一些大陆性气候的地区，日夜温差很大，造成相对湿度的急剧变化，使空气中的水分在金属表面或包装好的机件上凝聚水膜，引起锈蚀，如白天供暖气而晚上停止供暖的仓库和工厂，冬季将钢件由室外搬到室内等。

3）降雨

降雨对大气腐蚀具有两方面的影响，一方面由于降雨增大了大气中的相对湿度，使金属表面变湿，延长了湿润时间，同时因降雨的冲刷作用破坏了腐蚀产物的保护性，这些因素都会加速大气腐蚀的进程。工业大气中的雨水还会溶解大气中的污染物，如 SO_2、Cl^- 等，能促进腐蚀进程。另一方面，因降雨能冲洗掉金属表面的污染物和灰尘，减少了液膜的腐蚀性，从而减缓了腐蚀过程，这在海洋大气环境中极为明显。

4）风向和风速

在有污染物的环境中(如工厂的排烟、海边的盐粒子)，风向影响着污染物的传播，直接关系到腐蚀速率。风速对表面液膜的干湿程度有一定的影响，在风沙环境中，风速过大会加速金属表面的磨损。

2. 大气类型及大气成分的影响

1）大气类型

根据大气中所含有害杂质，大气可分为工业大气、海洋大气、海洋工业大气、城市大气和农村大气等。它们所含腐蚀性物质的性质及含量各不相同，从而使水膜电解液的成分、腐蚀特性不同。工业大气的污染物中主要含有硫化物，是工业大气的主要特征；海洋大气以海盐粒子为主要特征，海盐粒子被风携带并沉降在暴露的金属表面；海洋工业大气中既含有 SO_2 又含有海盐粒子，对金属是最严重的腐蚀介质；农村大气的主要组分是水分、氧气和二氧化碳，不含有强烈的化学污染物，但含有有机物和无机物尘埃。在实际的大气腐蚀过程中，洁净干燥的农村大气的腐蚀性最小，潮湿、强烈污染的工业大气腐蚀性最强，但实际上问题更加复杂。例如，铜在农村大气中的腐蚀速率只有在工业大气中腐蚀速率的百分之一；钢在海岸的腐蚀比在沙漠区要大几百倍。就在同一大气中，其腐蚀速率也不相同，如离海岸 25m 的钢试样的腐蚀速率是离海岸 250m 的腐蚀速率的 12 倍。故在不同地区及大气环境下设立大气腐蚀站是一项重要的工作，它能反映真实的大气腐蚀情况。

2）大气成分

在全球范围内，大气除主要成分几乎不变外，由于地理环境不同，常含有种类和含量不同的大气污染物。对腐蚀而言，对大气腐蚀有较大影响的是氧、水蒸气和二氧化碳，对大气腐蚀有强烈促进作用的微量杂质有 SO_2、H_2S、NH_3、NO_2 以及各种悬浮颗粒和灰尘。在这些污染物中 SO_2 对金属腐蚀危害最大。

(1) 二氧化硫。大气中二氧化硫的来源有两个，一是硫化氢在空气中的氧化，二是含硫燃料的燃烧。SO_2 既参与阴极反应，加速阴极过程，还破坏钝化膜，加速阳极反应。另外，水膜中的 H^+ 和 Cl^- 都会加快腐蚀速率，因此在大气污染物中 SO_2 影响最为严重。煤、石油的废气中都含有大量的 SO_2，由于冬季的燃烧消耗比夏季多，所以冬季 SO_2 的污染量为夏季的 2～3 倍，对腐蚀的影响更大。当其溶入金属表面的液膜时，生成易溶性的亚硫酸盐，引起腐蚀自催化而加速腐蚀作用。在含 SO_2 的大气中，铅、铜因能生成难

溶的硫酸铅和碱式硫酸铜的保护层，有较好的耐蚀性。而许多金属，如锌、铝、铁等的腐蚀速率和大气中 SO_2 的含量呈直线关系。随着相对湿度的增大，SO_2 的腐蚀促进作用更加明显。

目前，SO_2 能加速金属腐蚀的机理主要有两种。一是在高湿度条件下，由于水膜凝结增厚，SO_2 参与了阴极去极化作用，虽然大气中 SO_2 含量很低，但它在水中的溶解度比氧中约高 1300 倍，对腐蚀影响很大。二是一部分 SO_2 吸附在金属表面，与铁反应生成易溶的硫酸亚铁，硫酸亚铁进一步氧化，并由于强烈的水解作用生成硫酸，硫酸又和铁作用，整个过程具有自催化效应，其反应如下

$$Fe+SO_2+O_2 \rightarrow FeSO_4 \tag{6-7}$$

$$4FeSO_4+6H_2O+O_2 \rightarrow 4FeOOH+4H_2SO_4 \tag{6-8}$$

$$4H_2SO_4+4Fe+2O_2 \rightarrow 4FeSO_4+4H_2O \tag{6-9}$$

这样一个分子 SO_2 能生成许多分子的铁锈。当把硫酸亚铁去除时，这种循环就会停止，也使腐蚀速率减低。

(2) 其他腐蚀性气体。H_2S、NH_3、HCl 、Cl_2 等腐蚀性气体，多半产生于化工厂周围，它们都能加速金属的腐蚀。

NH_3 易溶于水膜中，使 pH 增加，对钢铁起缓蚀作用，但对有色金属不利，对铜的影响最大，氨和它的化合物能引起黄铜的“季裂”。对锌、镉影响次之，因为 NH_3 能与这些金属作用生成可溶性的络合物，促进阳极去极化作用。

HCl 是腐蚀性较强的一种气体，溶于水膜中生成盐酸，会加速腐蚀。

H_2S 气体在干燥大气中使铜、黄铜、银变色，在潮湿大气中会加速铜、黄铜、镍，特别是镁和铁的腐蚀。H_2S 溶入水中，使水膜酸化，导电性增加，进而加速腐蚀。

(3) 盐粒。盐粒有两种形式。第一种是硫酸铵，在重工业地区尤为明显，当氨、三氧化硫和硫酸悬浮物共存时即可生成，它具有吸湿性和酸性，是腐蚀的激发剂。第二种主要是氯化物。在工业和沿海地区主要是氯化钠，它具有很强的吸湿性，可以降低临界相对湿度，增大表面液膜层的导电性，且氯离子本身有很强的侵蚀性，溶于水膜中形成强腐蚀介质，破坏铁、铝等金属表面的氧化膜，使腐蚀变得更加严重。海洋大气环境中的金属就很易产生严重的点蚀。

(4) 固体颗粒。固体颗粒组成较为复杂，除海盐粒子外，还有碳和碳的化合物、氮化物、金属氧化物、砂土等。工业大气和城市大气中固体尘粒含量较高，它们对大气腐蚀也有明显的促进效果。在城市大气中平均含量约为 0.2～2mg/m^3，而在强烈污染的工业大气中甚至可达 1000mg/m^3 以上。固体尘粒对腐蚀的影响，一般可分为 3 种情况：一是尘粒本身具有可溶性和腐蚀性，如铵盐颗粒能溶解于金属表面液膜中，成为腐蚀性介质，提高电导或酸度，会增加腐蚀速率；二是尘粒本身无腐蚀性，也不溶解，但它能吸附腐蚀性物质，如碳粒能吸附 SO_2 和水汽，会溶解在水膜中生成腐蚀性的酸性溶液，促进了腐蚀过程；三是尘粒本身无腐蚀性和吸附性，如土粒，但它会沉积在金属表面上形成缝隙而凝聚水分，形成氧浓差的局部腐蚀电池条件，也会加速金属的缝隙腐蚀。

3. 金属表面因素

影响大气腐蚀的金属表面因素如下：

(1) 金属表面状态。金属表面状态对空气的水分吸附凝聚有很大的影响。经过精细研

磨和抛光的金属表面，能提高腐蚀抗力，尤其是在腐蚀开始阶段。新鲜的、粗糙加工的表面腐蚀活性最强。当长期放于干燥的空气中，由于表面生成保护膜，这种活性会大为降低。

(2) 金属表面洁净程度。当金属表面存在污染物质时，会促进腐蚀。

(3) 腐蚀产物。经大气腐蚀后的金属表面上生成的腐蚀产物膜，一般有保护作用，特别是对不锈钢类，锈层结构致密，有良好的保护作用，对一般的钢，在湿大气环境条件下，腐蚀产物具有自催化作用，加速腐蚀。

6.1.4 大气腐蚀的防护

1. 提高材料的耐大气腐蚀性能

通过合金化的方法可以改善材料的耐大气腐蚀性能，如在碳钢中加入Cu、P、Cr、Ni及稀土元素可提高其耐大气腐蚀性能。目前国外比较著名的耐候钢叫Corten钢(Cu-P-Cr-Ni系低合金钢)，其耐大气腐蚀性能为碳钢的4～8倍。我国耐大气腐蚀钢于20世纪60年代才开始发展，根据资源特点有铜系、磷钒系、磷稀土系、磷铌稀土系和仿Corten型等。

2. 采用表面涂层保护

对长期暴露在空气中的金属，在其表面采用涂层保护，起机械隔离作用，避免潮湿空气与金属直接接触，是防止大气腐蚀的有效手段。保护层可分为有机、无机涂层及金属镀层，同时根据防护时间又可分为暂时性覆盖层和长期性覆盖层，是防止大气腐蚀最简便的方法之一。

金属产品在加工、运输、储存过程中也存在腐蚀问题，为解决这个问题，对其进行的保护措施叫暂时性保护，其保护物易于去除。暂时性保护层包括防锈油、防锈脂、防锈水、可剥性塑料等。防锈油是以矿物油为基体添加油溶性缓蚀剂和辅助添加剂(抗氧化剂、防霉剂、助溶剂、消溶剂)所配成的，可用浸涂、刷涂或喷涂等方法涂覆在金属表面上达到防锈的目的，是目前在金属制品和金属材料加工、使用和储存过程中常用的防锈方法。防锈脂中除了含有机油、凡士林等基础油脂外，还含有石油磺酸盐、溶于石油的羊毛脂及其衍生物等，用于金属制品的封存防锈。防锈水，如2%～20%的$NaNO_2$水溶液，可用于黑色金属零件(如轴承)的加工工序间防锈。在暂时性保护层中常加有阳极阻滞性的颜料，以增加防蚀效果。可剥性塑料是以塑料为基体作为成膜物质，再加入矿物油防锈剂、增塑剂、稳定剂、防霉剂等经加热或溶解而成。可用浸、刷、涂、喷等方法将其涂在被保护材料或产品上，待冷却或溶剂挥发后，即形成一层塑料薄膜，从而防止金属腐蚀。启封时可将塑料膜剥开。

长期性保护层包括电镀、热喷涂、渗镀、磷化、发蓝、氧化、涂料、热浸镀、砖板衬里、衬胶、玻璃钢等。

3. 缓蚀剂

金属产品在加工、运输、储存过程中，人们广泛应用油溶性缓蚀剂、水溶性缓蚀剂和气相缓蚀剂，制成各种防锈液和防锈包装材料，都可有效地抑制或减缓大气腐蚀的发生和发展。这在第8.4节缓蚀剂中有详细介绍。

4. 控制环境

控制环境是指主要控制密封金属容器内的相对湿度、温度及含氧量，以使制件与外围介质隔离，从而避免锈蚀，并使非金属件防霉、防老化。其方法有充氮封存法、吸氧剂法和干燥空气封存法等。

(1) 充氮封存。将产品密封在容器内，抽真空后充入干燥而纯净的氮气，利用干燥剂使内部保持在相对湿度40%以下，因无水分和氧，故金属不会生锈。某些非金属材料也不易老化变质。此法适用于具有多种金属和非金属材料的产品、忌油产品、精密仪表和仪器的长期封存。

(2) 吸氧剂法。吸氧剂法是在密封容器内控制一定的湿度和露点，并除去大气中的氧。常用的吸氧剂是 $NaSO_3$，它是在催化剂 $CoCl_2$ 和微量水的作用下，使 $NaSO_3$ 吸收氧而变成硫酸钠。一般在 $CoCl_2$ 中加水和 $NaSO_3$ 混合装入塑料袋内，悬挂在零件附近。

(3) 干燥空气封存法。它也叫控制相对湿度法，是常用的长期封存方法之一。基本依据是金属在相对湿度不超过35%的洁净空气中不会生锈，非金属不会长霉。要做到这一点就必须在密封性良好的包装内充以干燥空气或用干燥剂降低包装内的湿度，造成比较干燥的环境。根据包装材料的不同，干燥空气封存可分为封套包装、罐式包装、茧式包装等几种。

此外，把大气相对湿度保持在临界值以下，就可以有效地防止金属发生显著的大气腐蚀。通常湿度控制在50%以下，最好保持在30%以下比较安全。通常采用加热空气、利用吸湿剂以及冷冻除水等方法控制湿度。常用的吸湿剂有活性炭、硅胶、氯化钙、氮化锂等，这种方法主要用于金属材料及制品的库房管理中。

5. 合理设计和保护环境

合理设计构件、防止缝隙中存水、去除表面附着物和灰尘、净化空气等都有利于减轻大气腐蚀的危害。尤其要开展环境保护，减少大气污染，这不仅有利于人民健康，而且对延长金属材料在大气中的使用寿命也是相当重要的。



大气腐蚀试验

为了研究各种材料的抗大气腐蚀性能，需建立大气腐蚀试验站。通常，大气腐蚀试验站是建立在不同类型的工业地区，并保持当地的自然气候状态，同时还应设在完全开敞的地方，以使试样充分遭受工业大气(如空气、日光、雨露、雾、风雪、臭氧、腐蚀性气体等)的侵袭。

一般来说，大气腐蚀试验站应选择在当地主导风向的下风处，或按特殊规定选择。试验站附近不能有烟囱、通风口及散发大量二氧化碳、二氧化硫、烟尘及粉尘等的建筑设施。另外，试验站也可以建在阳光不受遮掩、空气畅通的厂房平台上。由于金属设备除在露天下使用外，也有相当一部分设备是在厂房内应用，故还需要在室内设立大气腐蚀样品棚。样品棚可建成仓库式或仿工厂实验室式，要多开窗门，忌用铁皮顶，以免吸收阳光后产生热辐射使棚内温度升高。试验站附近要设立气象观测站，长期连续地观测空气的湿度、降水量、风向、风速、日照时间、太阳辐射量、天气现象等。

为了保证试验结果具有较好的均匀性和代表性，大气腐蚀一般采用大试样；平行试样一般不应少于2个，如要进行定量测量，往往在同一试验条件下采用10个以上的试样，样品处理与重量法相同；试验周期较长，一般在2～3年以上。

试验开始时，由于要测定基体金属出现的第一个锈点所需时间，故要多次检查样品，随着试验时间的增长往往取样的时间间隔可长一些。同时，试样检查还决定于客观情况，在不同的季节检查次数不一样，如雨季检查应频繁些；在湿热带气候区，相对湿度很大，样品的腐蚀严重，也应适当地增加检查次数。

试样的定性测定可用肉眼和放大镜，观察的内容有腐蚀的类型，基体金属与保护层腐蚀产物的颜色、光泽变化，保护层开裂程度、粉化程度等。同时还可以测量锈点的直径、深度及分布情况。

资料来源：王增品．腐蚀与防护工程．北京：高等教育出版社，1991．

6.2 海水腐蚀

海洋约占地球表面积的70%以上，海水含有各种盐分，是相当均匀的含盐溶液，是自然界中数量最大、含盐浓度相当高的天然电解质，又是人们最熟悉的，而且在天然腐蚀剂中具有很强腐蚀性的介质之一。由于海洋中有波浪运动、浪花飞溅、泥沙冲击及海洋生物的存在等，金属和合金在海水中大多数会遭受不同程度的腐蚀，除了均匀腐蚀外，还将产生局部腐蚀，并且比在含同样盐分的电解质中情况要复杂得多。海洋腐蚀的损失约占总腐蚀损失的1/3。例如，各种海上运输工具及舰船、海上采油平台和矿物开采等各种海洋开发工程中的金属构件、海底电缆和输油管道等水下输送及储存设备、海岸设施及使用海水冷却的设备都会受到海水的严重腐蚀，尤其近年来海水污染的加剧，使得海水腐蚀的问题更为突出。我国海岸线长达18000km，海洋天然资源非常丰富。据我国1995年统计，全国每年腐蚀损失费高达1500亿元人民币，约占当年国民生产总值(GNP)的4%，其中海洋腐蚀所造成的损失约占腐蚀损失的1/3，即约达500亿元人民币。根据经验估算，若能充分地利用现有的防腐蚀技术，通过合理的设计、科学的施工，海工钢结构的腐蚀损失可降低30%～40%，使结构的使用更为经济、安全，使用寿命大大延长。因此，研究和解决海水腐蚀问题，对发展海洋运输和开发以及海军现代化建设都具有重要的意义。

6.2.1 海水特性

海水中溶解的盐类以氯化钠为主，通常把海水近似地看作质量分数为3%或3.5%的NaCl溶液。实际海水中的盐含量用盐度或氯度来表示。盐度是指1000g海水中溶解的固体盐类物质的总克数；而氯度是表示1000g海水中的氯离子克数，常用百分数或千分数作单位。通常先测定海水的氯度(Cl‰)，然后用经验公式推算得到盐度(S‰)，两者之间的关系为：S‰=1.80655Cl‰。

世界上各海区的含盐量差别不大，都在3.3%～3.8%之间。海水的盐度一般在32‰～37.5‰之间，通常取盐度35‰(相应的氯度为19‰)作为大洋性海水的盐度平均值。海水中

NaCl 的浓度近似地相当于 0.5mol/L 氯化钠溶液。我国近海盐度的平均值约为 32.1‰。但在某些海区和隔离型的内海中，海水的含盐量有较大变化(如青海的盐湖和里海)。海水中主要盐类的含量见表 6－1。由表 6－1 可见，海水含有大量盐类，是较强的电解质溶液。海水中氯离子的含量很高，占总盐量的 55.04%，使海水有较强的腐蚀性。海水的总盐度随地区而变化，如在江河的入海口处，海水被稀释和污染，使总盐度和盐类组成有较大变化；在地中海、红海等封闭性海中，由于水分急速蒸发，盐度可高达 40‰。除了这些主要的成分之外，海水中还有少量的臭氧、游离的碘和溴及少量的其他元素。出海口处的稀释海水，尽管电解质本身的侵蚀性不大，却有较大的腐蚀性。普通的海水通常被碳酸盐饱和，但在稀释海水中碳酸盐达不到饱和，不易生成保护性碳酸盐型水垢。而且，在稀释的海水中，海生物的活性降低或消失，因而不易生成沾污生物的保护层。常用的结构金属和合金均受海水的侵蚀。

表 6－1　海水中主要盐类的含量

成分	100g 海水含盐克数	占总盐量(%)
NaCl	2.7213	77.8
$MgCl_2$	0.3807	10.9
$MgSO_4$	0.1658	4.7
$CaSO_4$	0.1260	3.6
K_2SO_4	0.0863	2.5
$CaCO_3$	0.0123	0.3
$MgBr_2$	0.0076	0.2
合计	3.5	100

海水有很高的电导率，海水的平均电导率约为 $4\times10^{-2}S\cdot cm^{-1}$，远远超过河水($2\times10^{-4}S\cdot cm^{-1}$)和雨水($1\times10^{-5}S\cdot cm^{-1}$)。

海水中的溶解氧是海水腐蚀的主要因素。在正常情况下，海水表层被空气饱和，氧的浓度大体在$(5\sim10)\times10^{-6}$mol/L 的范围内变化。随温度和盐度的升高，氧的溶解度下降。

随地理位置、海洋深度、昼夜及季节等的不同，海水温度一般在 0～35℃之间变化，热带浅水区可能更高。不同季节的温度波动通常小于 10℃。

海水的 pH 在 7.5～8.6 之间，表层海水因植物光合作用，pH 略高些，通常在 8.1～8.3 之间，且随海水深度变化而变化。如果植物非常茂盛时，由于 CO_2 减少，溶解氧浓度上升，pH 接近 9.7；在海底有厌氧性细菌繁殖时，溶氧量低且含有 H_2S，此时 pH 常低于 7。

6.2.2　海水腐蚀的电化学过程与特点

海水是典型的电解质溶液，有关电化学腐蚀的基本规律对于海水中金属的腐蚀都是适用的。海水腐蚀时的电化学过程具有自己的特征，可归纳为以下几方面。

(1) 海水的 pH 通常在 8.1～8.3，接近中性，并含有大量溶解氧，因此除了特别活泼的金属如 Mg 及其合金腐蚀时发生氢的去极化作用外，大多数金属和合金在海水中的腐蚀过程都属于氧的去极化过程，腐蚀速率属于由氧的扩散速度控制的阴极过程。

其电极反应如下

阳极　$$Me\rightarrow Me^{n+}+ne \tag{6-10}$$

阴极　$$O_2+2H_2O+4e\rightarrow 4OH^- \tag{6-11}$$

一切有利于供氧的条件，如海浪、飞溅、增加流速，都会促进氧的阴极去极化反应，促进钢的腐蚀。

(2) 对于大多数金属如钢、铁、锌、铜等来说，它们在海水中发生电化学腐蚀时，阳极过程的阻滞作用很小。原因是海水中 Cl^- 浓度高，能阻止和破坏金属的钝化，其破坏方式有：

① 破坏氧化膜：氯离子对氧化膜的渗透破坏作用以及对胶状保护膜的解胶破坏作用。

② 吸附作用：氯离子比某些钝化剂更易吸附。

③ 电场效应：氯离子在金属表面吸附形成了强电场，从金属中引出金属离子。

④ 形成络合物：氯离子与金属易形成络合物，加速了金属的阳极溶解。氯络合物的水解进一步降低 pH。

这些作用都能减少阳极极化阻滞，因此一般认为在海水中增加阳极过程阻力的方法来防止铁基合金腐蚀的效果并不显著。如将一般碳钢制造结构件改用不锈钢，很难达到显著减缓海水腐蚀速率的目的。其原因在于，不锈钢在海水中易发生点蚀而遭到破坏。但在不锈钢中添加合金元素钼可降低 Cl^- 对钝化膜的破坏作用，改进材料在海水中的耐蚀性。另外，只有极少数易钝化的金属如钛、锆、铌、钽等，才能在海水中保持稳定的钝态，因而有较强的耐海水腐蚀性能。

(3) 海水是良好的导电介质，电阻较小。因此和大气、土壤腐蚀相比较，海水所构成的微观腐蚀电池和宏观腐蚀电池的作用更强烈，影响范围更远。

(4) 海水中不仅发生全面腐蚀，由于海浪、海风、潮汐激起海水不断流动，构成力学因素和电化学因素共同作用的腐蚀环境，海水还容易发生各种形态的局部腐蚀破坏。如在海水中异种金属的接触能造成显著的电偶腐蚀，舰船的青铜螺旋桨则可引起远达数千米处的钢船壳体的腐蚀；由于钝化膜的破坏，最易发生点蚀和缝隙腐蚀；在高流速的情况下，还易产生冲击腐蚀和空蚀。

在海水中由于异种金属接触引起的电偶腐蚀对金属有重要的破坏作用。大多数金属或合金在海水中的电极电势不是一个恒定的数值，而是随着水中溶解氧含量、海水流速与温度以及金属的结构与表面状态等多种因素的变化而变化。

海水中不同金属之间相接触时，将导致电位较低的金属腐蚀加速，而电位较高的金属腐蚀减慢。海水的流动速度、金属的种类以及阴、阳极电极面积的大小都是影响电偶腐蚀的因素。例如，在静止或流速不大的海水中，碳钢由于电偶腐蚀，其腐蚀速率增加的程度仅与阴极电极面积大小成比例，而与所接触的阴极金属本性几乎没有关系。碳钢的腐蚀速率由氧去极化控制。而当海水流速很大，氧去极化已不成为腐蚀的主要控制因素时，与碳钢接触的阴极金属极化性能将对腐蚀速率带来明显的影响。碳钢与铜组成电偶时引起腐蚀速率增大的程度要比碳钢与钛相接触时大得多，原因是阴极钛比铜容易极化。

(5) 不同地区海水组成及盐的浓度差别不大，因此地理因素在海水腐蚀中显得并不重要。

6.2.3 海水腐蚀的影响因素

海水是丰富的天然电解质，海水中几乎含有地球上所有化学元素的化合物，成分是很复杂的。除了含有大量盐类外，海水中还含有溶解氧、海洋生物和腐烂的有机物，海水的温度、流速与 pH 等都对海水腐蚀有很大的影响。

1. 盐类及浓度

海水的含盐量直接影响水的电导率和含氧量，因此必然对腐蚀产生影响。通常随着含盐量的增加，水的电导率增加而含氧量降低，海水腐蚀速率增加，所以在某一含盐量时将存在一个腐蚀速率的最大值。但当盐度超过一定值时，由于氧的溶解度降低，使金属腐蚀速率下降。因此钢在海水中腐蚀速率将随含盐量增加而先增后减，钢的腐蚀速率最大时对

应的盐度与海水的含氧量最大时所对应的盐度接近。

但在江河入海处或海港中，却与上述规律不完全一致。这些地方虽然含盐量较低，但腐蚀性却较高。其原因是，海水通常被碳酸盐饱和，钢表面沉积一层碳酸盐保护层。而在稀释海水中，碳酸盐达不到饱和，不能形成此保护层。另外，海水可能受到污染，增强了对金属的腐蚀作用。

2. pH

海水的 pH 在 8.1～8.3 之间，接近中性。海水中的 pH 可因光合作用而稍有变化。在深海处 pH 略有降低，不利于金属表面生成保护性的盐膜。

3. 溶解氧

氧是海水腐蚀的阴极去极化剂，而海水腐蚀又是阴极控制型的电化学腐蚀，所以海水中溶氧量是海水腐蚀的重要因素。对于在海水中难以钝化的碳钢、低合金钢和铸铁等金属材料来说，海水中溶氧量越高，金属的腐蚀速率越大。但对依靠表面钝化膜提高耐蚀性的金属，如铝和不锈钢等，含氧量增加有利于钝化膜的形成和修补，使钝化膜的稳定性提高，点蚀和缝隙腐蚀的倾向减少。

海水表面始终与大气接触，而且接触表面积非常大，海水还不断受到波浪的搅拌作用并有剧烈的自然对流，在相当大的深度以内，海水中含氧量比较高。可以认为，海水的表层已经氧饱和。

随着海水中盐浓度增大和温度的升高，海水中溶解的氧量将下降。自海平面至 800m 左右深，随海水深度的增加，氧含量逐渐减少并达到最低值。这是因为海洋动物要消耗氧气，从海水上层下降的动物尸体发生分解时也要消耗氧气。然而，通过对流形式补充的氧少于消耗了的氧，所以出现了缺氧层。从 800m 再降至 1000m 深，溶解氧量又开始上升，并接近海水表层的氧浓度。这是深海海水温度较低、压力较高的缘故。污染海水中氧含量可大大下降。

4. 温度

海水温度随纬度、季节和深度的不同而发生变化。越靠近赤道(即纬度越小)，海水的温度越高，金属腐蚀速率越大。而海水越深、温度越低，则腐蚀速率越小。海水温度每升高 10℃，海水中的金属腐蚀速率将增大一倍。但是，温度升高后氧在海水中的溶解度下降，温度每升高 10℃，氧的溶解度约降低 20%，引起金属腐蚀速率的减小。此外，温度变化还给海水的生物活性和石灰质水垢沉积层带来影响。由于温度的季节性变化，铁、铜和它们的多种合金在炎热的季节里腐蚀速率较大。

海水中盐的浓度、温度及溶氧量随深度变化的关系如图 6.3 所示。

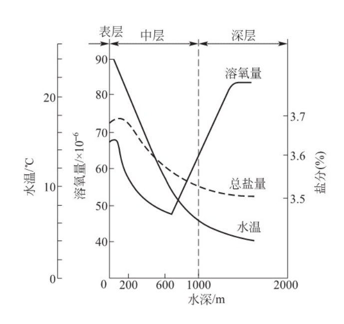


图 6.3　海水中盐的浓度、温度及溶氧量随深度变化的关系曲线

5. 海水流速

海水流速的不同改变了供氧条件，因此许多金属发生腐蚀与海水流速有较大关系。通常对在海水中不能钝化的金属，如碳钢、低合金钢等，随海水流速增大，氧的扩散速度提高，海水腐蚀加剧。例如，铁、铜等常用金属存在一个临界流速，超过此流速时，金属腐蚀明显加快。但对于钛、镍合金和高铬不锈钢等易钝化的金属，海水流速增加会促进其钝化，提高其耐蚀性，因此在一定范围内提高流速是有利的。但当流速很高或与金属构件(如船舶螺旋桨)相对运动速度很大时，很容易引起冲蚀和空泡腐蚀。

6. 构筑物所处环境

按照金属和海水的接触情况可将海洋的腐蚀环境大致分为：海洋大气区、飞溅区、潮汐区、全浸区和海泥区。根据海水的深度不同，全浸区又可分为浅水、大陆架和深海区。由于所处环境的不同，使金属的腐蚀速率有很大差异，如图6.4所示。

(1) 海洋大气区是指海洋飞溅区以上的大气区和沿海大气区。碳钢、低合金钢在海洋大气区的腐蚀速率总体上低于其他各区。

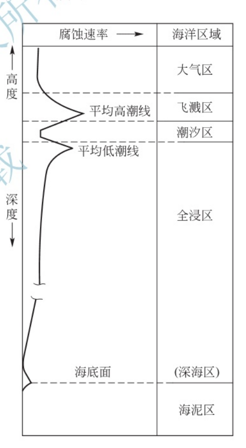


图6.4 不同海洋环境区域的腐蚀速率示意

(2) 飞溅区是指平均高潮线以上海浪飞溅润湿的区域。在这个部位，一方面由于海水交替的干湿变化，溶氧量比较多；另一方面由于日光的照射，温度升高，加上在海面的污损生物、浮油等的附着以及台风、流冰的冲击等因素，腐蚀极为剧烈，是海水腐蚀环境中腐蚀最严重的部位，其腐蚀速率可达到全浸区的好几倍。

(3) 潮汐区是指平均高潮位和平均低潮位之间的区域。潮汐区和飞溅区相似，照理来说，也是腐蚀严重的部位，但是由于潮汐区的供氧情况比其邻近的全浸区好，在它们之间形成氧的浓差电池，潮汐区相对于全浸区成为该电池的阴极而受到保护，腐蚀的速度和腐蚀程度均降低。

(4) 全浸区一般是指在平均低潮线以下直至海底泥线之间海水浸着的区域。在这个部位，金属始终浸泡在海水中，由于海水流动所造成的金属面上氧的分布不均匀而形成氧的浓差电池作用以及海生物等作用，平静海水处(全浸带)的腐蚀受氧的扩散控制，腐蚀随深度变化，浅水区腐蚀较严重，阴极区易形成石灰质水垢，生物因素影响大。随深度增加腐蚀减弱。在深海，由于含氧量少，海水温度随着水深而降低，海生物附着减少，同时海水流速也减慢，所以腐蚀速率较慢。

(5) 海泥区是指海水全浸区以下部分，主要由海底沉积物构成。海泥区既具有土壤的某些特点又具有海水的某些性质。海底情况是变化无常的，不同地区海泥的情况相差很大。与陆地土壤不同，海泥的含盐量和电导率远高于陆地土壤，是一种良好的电解质。但

由于海泥中的含氧量低于海水，更低于陆地土壤，又因腐蚀产物不能迁移，使腐蚀速率最小，但泥浆一般有腐蚀性，因为有微生物腐蚀产物(硫化物)，有可能形成泥浆海水间腐蚀电池或者微生物的腐蚀。

7. 海洋生物

海洋生物包括多种动物、植物及微生物，如海藻、牡蛎、藤壶等。对海水影响最大的是附着生物。当金属新鲜表面浸入海水中数小时后表面上即附着一层生物黏泥，它们牢牢地附着在金属构件表面上，随后便很快长大，并固定不动了。

许多海洋生物附着在船舶或海上构筑物表面，破坏了金属表面的保护层或与金属表面形成缝隙，促进金属的腐蚀过程。另外，微生物的生理作用会产生 NH_3、CO_2 和 H_2S 等腐蚀性物质，硫酸盐还原菌的作用则产生氧，这些都能加快金属的腐蚀。海洋生物沾污也是影响海洋设施性能的重要因素，额外的沾污负荷能使海水中建筑物过载，如使浮标失去浮力。对于在海洋中航行的船只，船身的严重沾污不仅使阻力增大，航速降低，堵塞水流使传热效率降低，还会影响船体航行的运动性能，造成燃料的过量消耗。

不同金属和合金在海水中被生物沾污的程度不同，海生物沾污最严重的是铝及其合金，铜及其合金被海生物沾污的程度最小。

6.2.4 海水腐蚀的防护

1. 合理选材

不同金属在海水中的耐蚀性差别较大。部分常用金属在海水中的耐蚀性见表 6-2。钛及镍铬钼合金的耐蚀性好，但价格高，主要用于关键部件；铜基合金，如铝青铜、铜镍合金也较耐蚀；铸铁和碳钢较差，不锈钢虽耐均匀腐蚀，但易产生点蚀。

表 6-2 常用金属材料耐海水腐蚀性

合金	全浸区腐蚀率/mm·a^{-1}		潮汐区腐蚀率/mm·a^{-1}		冲击腐蚀性能
	平均	最大	平均	最大	
低碳钢(无氧化皮)	0.12	0.40	0.3	0.5	劣
低碳钢(有氧化皮)	0.09	0.90	0.2	1.0	劣
普通铸铁	0.15	—	0.4	—	劣
铜(冷轧)	0.04	0.08	0.02	0.18	不好
顿巴黄铜(ω(Zn)=10%)	0.04	0.05	0.03	—	不好
黄铜(70Cu-30Zn)	0.05	—	—	—	满意
黄铜(22Zn-2Al-0.02As)	0.02	0.18	—	—	良好
黄铜(20Zn-2Al-0.02As)	0.04	—	—	—	满意
黄铜(60Cu-40Zn)	0.06	脱 Zn	0.02	脱 Zn	良好
青铜(ω(Sn)=5%，ω(Pb)=10%)	0.03	0.1	—	—	良好
铝青铜(ω(Al)=7%，ω(Si)=2%)	0.03	0.08	0.01	0.05	良好
铜镍合金(70Cu-30Ni)	0.008 0.008	0.03 0.03	0.05 0.05	0.3 0.3	ω(Fe)=0.15%，优秀 ω(Fe)=0.45%，良好

（续）

合金	全浸区腐蚀率/$mm\cdot a^{-1}$		潮汐区腐蚀率/$mm\cdot a^{-1}$		冲击腐蚀性能
	平均	最大	平均	最大	
镍	0.02	0.1	0.4	—	良好
蒙乃尔［65Ni-31Cu-4(Fe+Mn)］	0.03	0.2	0.5	0.25	良好
因科镍尔合金(80Ni-13Cr)	0.05	0.1	—	—	良好
哈氏合金(53Ni-19Mo-17Cr)	0.001	0.001	—	—	优秀
Cr_{13}	—	0.28	—	—	满意
Cr_{17}	—	0.20	—	—	满意
$Cr_{18}-Ni_{9}$	—	0.18	—	—	良好
$Cr_{28}-Ni_{20}$	—	0.02	—	—	良好
Zn(ω(Zn)=99.5%)	0.028	0.03	—	—	良好
20Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	优秀

对于大型海洋工程结构件，如石油平台、舰船壳体、港口码头设施、海底管线等，材料消耗很大，通常采用价格低廉的低碳钢和普通低合金钢，并实施涂料和阴极保护措施。

对于腐蚀条件比较苛刻的环境，应选用较耐蚀的材料。例如，船舶螺旋桨用铸造铜合金(铍青铜、铝青铜等)制造，军用快艇选用铝合金制造，海洋探测用深潜器选用钛合金制造等。

一个海洋工程结构件常常是由多种材料构成的，应尽量选用电位序中比较靠近的材料，以免发生电偶腐蚀。

2. *电化学保护*

阴极保护是防止海水腐蚀常用的有效方法之一，通常与涂料联合保护，以减少阴极保护电流密度和提高保护效果。外加电流的阴极保护法便于调节，而在船底或海水中金属结构上安装牺牲阳极保护简便易行，两种方法都被广泛采用。海水中常用的牺牲阳极有锌合金、镁合金和铝合金。从比重、输出电量、电流效率等方面综合考虑，用铝合金较为经济，如Al-Zn-Sn和Al-Zn-In及加镉的多元合金。但要注意这种保护方法只是在全浸区才有效，对于发生在飞溅区的海水腐蚀不能采用阴极保护。

3. *表面保护*

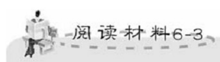
表面覆盖层是防止海水腐蚀最普遍的方法。涂料的品种较多，以有机涂层用得最多。有机涂层对海洋工程结构有保护、装饰和防污的作用。防蚀涂料中环氧漆、氯化橡胶漆和乙烯漆的耐海水腐蚀性较好，已在海洋工程中普遍应用。无机硅酸盐富锌底漆防蚀性能较好，适用于海洋钢结构的底漆。

有时还采用防止生物沾污的防污涂层。这种防污涂层是一种含有Cu_2O、HgO、有机锡及有机铅等毒性物质的涂料。涂在金属表面后，在海水中能溶解扩散，以散发毒性来抵抗并杀死停留在金属表面上的海洋生物，这样可减少或防止因为海洋生物附着造成的缝隙

腐蚀。常用于船舶及水线下的金属结构。

近年应用的合金镀层兼具了耐蚀性和电化学保护的优点，与涂料配套使用，在海洋条件下的防护寿命可达10年以上。

同时也应根据材料所处的环境进行选择，如处在腐蚀严重的海洋飞溅区的构筑物，采用阴极保护有困难，有机涂层抗冲刷能力又较差，对重要的海洋钢结构可采用金属包覆层来防护。常用的包覆材料有不锈钢、钛、铜镍合金等。



海水腐蚀试验

为了研究和发展海水用钢、防护涂料及防腐技术，需进行海水腐蚀试验，建立海水腐蚀试验站。海水腐蚀试验站的站址需根据各海区海水的物理化学性能、腐蚀性能、海洋附着生物活动情况的差异及气候特征来选择。选择时，还应考虑下列因素：能代表本海区的典型水文气象情况；腐蚀因素不受人为条件(如船只的抛锚污染、港口大量污水、江水、污泥排入)的影响；有较好的协作条件和交通条件。

海洋大气腐蚀试验站，通常是建在海岸边和海边建筑物的平台上，方法与大气腐蚀试验相同。另外，也可以将试样安装于栈桥或浮筏上，浸入海水中。为了更切合实际，还可以进行实船和平台试验，并在其上挂片。也可以将海水打入试验池内，内放试样，定期换水，进行试验。

海水腐蚀试验试样大多采用板材制作，尺寸为250mm×350mm，室内试验试样为50mm×100mm。试验站可进行全浸、间浸、深水、潮差、水线等条件下的试验。海水腐蚀试验时间一般为一年左右。试验样品的处理检查与大气腐蚀相同，不同点是海水腐蚀试验还需要检查海生物的附着情况。

资料来源：王增品．腐蚀与防护工程．北京：高等教育出版社．1991.

6.3 土壤腐蚀

土壤腐蚀是一种很重要的腐蚀形式，属于电化学腐蚀。土壤中含有水分、盐类、氧以及固体颗粒砂子、灰泥渣和植物腐烂后的腐殖土等。由于土壤的组成和性能的不均匀，极易构成氧浓差腐蚀电池，使地下金属设施遭受严重的局部腐蚀。

现代建筑及设施中有许多构件埋于地下，不可避免地会发生土壤腐蚀。如大量的金属管道(油、气、水管线)、通信电缆、地基钢柱、高压输电线及电视塔等金属基座埋设在地下，由于土壤腐蚀造成管道穿孔损坏，引起油、气、水的渗漏或使通信设施发生故障，甚至造成火灾、爆炸事故。同时由于这些地下设备难于检修，土壤腐蚀不便及时发现，给生产带来严重的损失和危害。对于先进国家来说，地下的油、气、水管线长达数百万公里之上，每年因腐蚀损坏而替换的各种管子费用就有几亿美元之多。随着工业现代化，尤其是石油工业发展，研究土壤腐蚀和保护问题已引起人们的高度重视。

6.3.1 土壤的特性

土壤是一种具有导电性和腐蚀性的电解质，并且具有其固定的特性。

1. 土壤的多相性

土壤是由土粒、水溶液、气体、有机物、带电胶粒和黏液胶体等气、液、固等多种组分构成的极为复杂的不均匀多相体系。实际的土壤一般是由这几种不同组分按一定比例组合在一起的。土壤中的颗粒不是孤立的分散体，而是各种无机物和有机物的胶质混合颗粒的集合。颗粒间形成许多充满空气和水的毛细管微孔或孔隙，土壤中的水分和空气可以通过这些微孔到达土壤的深处，并且土壤还具有生物学的活性，使土壤成为一种特殊性质的电解质。

2. 土壤的导电性

由于土壤中总是或多或少地存在一定的水分，水分能以各种形式存在，能溶解盐类和其他物质；同时土壤颗粒间形成大量毛细管微孔或孔隙，孔隙中充满空气和水，土壤中含有的盐类溶解在水中，使土壤具有离子导电性，因此土壤有导电性。

3. 土壤的不均匀性

土壤的物理及化学性质，不仅随土壤的组成及其含水量而变化，而且还与土壤的结构及其密实程度有关。因此，土壤的性质和结构在一定范围内具有不均匀性。

4. 土壤的酸碱性

大多数土壤是中性的，也有些 pH 在 7.5～9.5 的碱性砂质黏土和盐碱土的碱性土壤，如我国西北的盐碱土；还有些 pH 在 3～6 的酸性腐殖土和沼泽土的酸性土壤。一般情况下，pH 越低，土壤的腐蚀性越大。另外当土壤中含有大量有机酸时，虽然 pH 接近于中性，但腐蚀性仍很强。

5. 土壤的相对固定性

土壤的固体部分对埋设在土壤中的金属表面来说，是固定不动的，而土壤中的气、液相则可作有限运动。例如，土壤空穴中的对流和定向流动以及地下水的移动等。

6.3.2 土壤腐蚀的电化学过程

土壤腐蚀与在电解液中的腐蚀本质是一样的，是一种电化学腐蚀。

1. 阳极过程

以铁为例，铁在潮湿土壤中阳极极化过程无明显阻碍，与溶液中腐蚀相似；而在疏松干燥且透气性良好的土壤中，含氧量高，氧易于促进阳极钝化，同时，阳离子的水化作用发生困难，使得阳极过程受到阻滞，接近于大气腐蚀的阳极极化行为。阳极反应为

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \tag{6-12}$$

在 pH 低的土壤中，由于 OH^- 很少，不能生成 $Fe(OH)_2$，Fe^{2+} 离子以水化离子的状态溶解在土壤水分中，使 Fe^{2+} 离子浓度在阳极区增大；在中性和碱性土壤中生成 $Fe(OH)_2$，进一步氧化成 $Fe(OH)_3$，$Fe(OH)_3$ 溶解度很小，比较疏松，覆盖在钢铁的表面



保护性很差，但由于紧靠着电极的腐蚀介质缺乏机械搅动，$Fe(OH)_3$、$Fe(OH)_2$ 和土粒粘接在一起，形成一种紧密层，沉淀在钢铁表面上，对阳极溶解有一定的阻滞作用。随着时间增长，阳极极化增大，腐蚀速率减小。土壤中如含有碳酸盐，也可能在阳极表面生成不溶性沉积物，起保护膜的作用。土壤中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 能与 Fe^{2+} 离子生成可溶性的盐，因而加速阳极溶解。

2. 阴极过程

大多数金属在土壤中的阴极过程是氧的去极化腐蚀，吸氧反应为

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \tag{6-13}$$

只有在强酸性土壤中才发生氢去极化腐蚀，析氢反应为

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \tag{6-14}$$

在某些情况下，还有微生物参与的阴极还原过程。在硫酸盐土壤腐蚀的阴极过程为

$$SO_4^{2-} + 4H_2O + 8e \rightarrow 8OH^- + S^{2-} \tag{6-15}$$

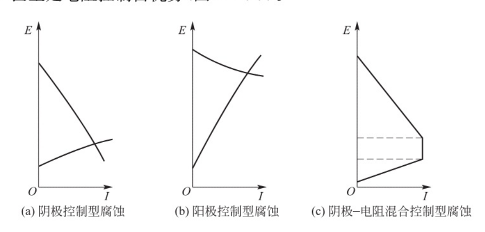
氧的去极化过程包括两个基本步骤：即氧向阴极的迁移和氧离子化的阴极反应。氧向阴极迁移的过程比较复杂，进行得也比较缓慢。在多相结构的土壤中由气相和液相两条途径输送，通过土壤中气、液相的定向流动和扩散两种方式，最后通过毛细凝聚形成的电解液薄层及腐蚀产物层。由于土壤中水溶解氧是有限的，对土壤腐蚀起主要作用的是缝隙和毛细管中的氧。在潮湿的黏性土壤中，由于渗水能力和透气性差，氧的传递是相当困难的，使阴极过程受阻。当土壤水分的 pH 大于 5 时，腐蚀产物能形成保护层，腐蚀受到抑制。

土壤的特性尤其是电化学特性，直接影响着土壤腐蚀的电极过程及控制因素。土壤腐蚀条件极为复杂，对腐蚀过程的控制因素差别也较大，大致有如下几种控制特征。

(1) 对大多数土壤来说，当腐蚀决定于腐蚀微电池或距离不太长的宏观腐蚀电池时，腐蚀主要由阴极过程控制(图 6.5(a))，与全浸在静止电解液中的情况相似。

(2) 在疏松、干燥的土壤中，随着氧渗透率的增加，腐蚀则转变为阳极控制(图 6.5(b))，此时腐蚀过程的控制特征接近于潮的大气腐蚀。

(3) 对于由长距离宏观电池作用下的土壤腐蚀，如地下管道经过透气性不同的土壤形成氧浓差腐蚀电池时，土壤的电阻成为主要的腐蚀控制因素，腐蚀控制类型成为阴极-电阻混合控制，甚至是电阻控制占优势(图 6.5(c))。



(a) 阴极控制型腐蚀　(b) 阳极控制型腐蚀　(c) 阴极–电阻混合控制型腐蚀

图 6.5　不同土壤条件下腐蚀过程控制特征

6.3.3 土壤腐蚀的类型

1. 微观腐蚀电池

由于土壤透气性不同，使氧的渗透速度不同。土壤介质的不均匀性影响着金属各部分的电位，这是促使形成氧浓差电池的主要因素(图 6.6)。

对于比较短小的金属构件来说，可以认为周围土壤的结构、水分、盐分、含氧量等是均匀的，这时发生和金属组织不均匀性有关的微电池腐蚀，表现为全面腐蚀的特征。

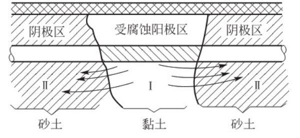


图 6.6 管道在结构不同的土壤中所形成的氧浓差电池

2. 宏观腐蚀电池

在土壤腐蚀的情况下，除了因金属组织不均匀性引起的腐蚀微电池外，还可能存在由于土壤介质的不均匀性引起的宏观腐蚀电池，在土壤中往往起到更大的作用。

土壤结构不同，各部分氧渗透率不同，含盐量不同或埋设深度不同、地下水位不同等原因，可引起氧浓差电池和盐浓差电池等宏观腐蚀电池。这类宏观电池造成局部腐蚀，在阳极部位产生较深的腐蚀孔，使金属构件遭受严重破坏。在土壤中起作用的腐蚀宏电池有下列类型。

(1) 氧浓差电池是指由于不同部位土壤的氧含量的差异导致氧含量低的部位电位较负成为阳极，氧含量高的部位电位较正成为阴极的腐蚀电池。管道在结构不同的土壤中所形成的氧浓差电池如图 6.6 所示。处在砂土中的金属部分，由于氧容易渗入，电位高成为阴极；而埋在密实、潮湿黏土中的金属部分，由于氧的渗透性差，这里的管段作为阳极而被腐蚀。同样，埋设较深的构件部位，由于氧到达困难，便成为阳极，发生比较严重的腐蚀，甚至在直径较大的水平的输送管道上，也能看到管道的下部比上部腐蚀更严重；土壤中石块等夹杂物的透气性比土壤本体差，使得该区域金属成为阳极遭受腐蚀；另外，石油化工厂的大型储罐底部若直接与土壤接触，则由于氧更容易到达电极的边缘(即边缘效应)，底部的中央相对于边缘处成为阳极发生腐蚀，而边缘部分腐蚀要轻微得多。

(2) 盐浓差电池是指由于土壤介质的含盐量不同而造成的，盐浓度高的部位电极电位较负，成为阳极加速腐蚀。

(3) 油井和气井的套管以及压缩站的管道中可能形成温差电池。对于油井和气井的套管，位于地下深层的温度较高成为阳极，而位于地表附近的套管温度较低成为阴极。当压缩站的热气进入管道后，把热量传给土壤，温度下降，故靠近压缩站的管道是阳极，远离压缩站的管道是阴极。

(4) 当新旧管线连在一起时，由于旧管线表面有腐蚀产物层，使电极电位比新管线正，成为阴极，加速新管线的腐蚀。

(5) 对于大型的、长距离埋设的金属构件和管道，通过组成、结构不同的土壤时形成长距离宏电池。在从一种土壤进入另一种土壤处形成电池。一种情况是因为土壤中氧的渗透性不同而造成氧浓差电池；另一种情况是由于土壤性质的变化，如土壤中含有硫化物、有机酸或工业污水，同样会形成宏观腐蚀电池。长距离腐蚀宏电池可产生相当可观的腐蚀电流(也称长线电流)，土壤的电导率越高，长线电流也越大。

3. 杂散电流引起的土壤腐蚀

所谓杂散电流是指由原定的正常电路漏失而流入他处的电流。地下埋设的金属构件在杂散电流作用下发生的腐蚀称为杂散电流腐蚀。杂散电流是一种漏电现象。杂散电流腐蚀是外电流引起的宏观腐蚀电池，这种局部腐蚀可集中于阳极区的外绝缘涂层的破损处。主要来源是应用直流电的大功率电气装置，如电力机车、电焊机、电解和电镀槽、电化学保护装置等。地下埋设的金属构筑物、管道、贮槽、电缆等都容易因这种杂散电流引起腐蚀。此外，工厂中直流导线绝缘不良也可引起“自身”杂散电流的出现，成为管道、贮槽、器械及其他设备腐蚀的原因。

有轨电车引起地下管道发生杂散电流腐蚀如图 6.7 所示。在正常情况下电流流程为：自电源正极通过架空线再沿机车通过铁轨回到电源负极。但当路轨与土壤间绝缘不良时，就会有一部分电流从路轨漏到地下，进入地下管道某处，再从管道的另一处流出，回到路轨。在这种情况下，相当于产生了两个串联的宏观电池：

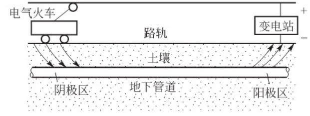


图 6.7　土壤中杂散电流腐蚀示意图

地面铁轨(阳极)|土壤(电解质)|地下管道(阴极)

地下管道(阳极)|土壤(电解质)|地面铁轨(阴极)

杂散电流从土壤进入管道的一端称为阴极区，此区主要造成地面上铁轨作为腐蚀电池的阳极，而引起腐蚀，发现这种腐蚀更新铁轨并不困难，一般对管道没有什么影响，只有当管道电位太负，导致大量析氢，可能破坏防腐绝缘层。杂散电流从管道流出的一端称为阳极区，此处地下管道相当于阳极，而且位置固定不变(不像阴极区随电车位置而改变)，所以会发生十分严重的腐蚀。这种地下管道的腐蚀很难被发现，修复也麻烦。

杂散电流造成的腐蚀损失相当严重。腐蚀破坏程度与杂散电流的电流强度成正比。电流强度越大，腐蚀就越严重。计算表明：1A 电流持续一年就相当于 9kg 的铁发生电化学溶解而被腐蚀掉。杂散电流干扰比较严重的区域，若是 8～9mm 厚的钢管，只要 2～3 个月就会腐蚀穿孔。杂散电流还能引起电缆铅皮的晶间腐蚀。

腐蚀事故表明，交流电也会引起杂散电流腐蚀。交流杂散电流是指工频杂散电流，主要来源于交流电气化铁道和高压输电线路等。这种杂散电流腐蚀破坏作用要小得多。如频率为 60Hz 的交流电，其作用约为直流电的 1%。

4. 土壤中的微生物腐蚀

在缺氧的土壤中，如密实、潮湿的黏土处，金属腐蚀过程似乎难以进行，但这种土壤条件却有利于某些微生物的生长。常常发现，因硫酸盐还原菌(厌氧菌)和硫杆菌(有排硫杆菌和氧化硫杆菌两种，最宜存在的温度为 25～30℃)的活动而引起金属的强烈腐蚀。这两种细菌能将硫酸盐还原产生 S^{2-}，其中仅小部分消耗在微生物自身的新陈代谢上，大部分可作为阴极去极化剂，促进腐蚀反应。土壤中水分、养料、温度和 pH 与这些微生物的生长密切相关，如硫酸盐还原菌易在中性(pH＝7.5)条件下繁殖，当 pH＜3.5 或 pH＞9 时，就很难繁殖和生长。

这些细菌有可能引起土壤物理化学性质的不均匀性，从而造成氧浓差电池腐蚀。细菌在生命活动中产生硫化氢、二氧化碳和酸，对金属进行腐蚀。细菌还可能参与腐蚀的电化学过程，在缺氧的中性介质中，因氢过电位高，阴极氢离子的还原困难。阴极上只有一层吸附

氢。氢吸附在铁表面，在有硫酸盐还原菌参与时，能消耗氢原子，使去极化反应顺利进行。在硫酸盐被还原的同时，Fe 被腐蚀生成了 FeS 和 $Fe(OH)_2$ 二次腐蚀产物。总反应为

$$4Fe+SO_4^{2-}+4H_2O \rightarrow FeS+3Fe(OH)_2+2OH^- \tag{6-15}$$

在土壤中由于污物发酵结果产生硫代硫酸盐，有利于排泄杆菌的繁殖，生成硫，而氧化硫杆菌将硫又氧化成硫酸，造成地下金属构件的严重腐蚀。

6.3.4 土壤腐蚀的影响因素

影响土壤腐蚀的因素有土壤的孔隙度(透气性)、含水量、导电性、酸碱度、含盐量和微生物等，这些因素相互有联系。

1. 孔隙度

孔隙度大有利于保存水分和氧的渗透。透气性好可加速腐蚀过程，但透气性太大，土壤的渗水能力越强而保水能力越弱，又易生成具有保护能力的腐蚀产物层，阻碍金属的阳极溶解，腐蚀性降低。

2. 含水量

土壤中的水分可以多种方式存在，有些紧密黏附在固体颗粒的周围，有些在微孔中流动或与土壤组分结合在一起。当土壤中可溶性盐溶解在其中时，就组成了电解液。水分的多少对土壤腐蚀影响很大。通常情况下，干燥土壤的导电性极差，金属在其中的腐蚀过程与干大气腐蚀相似。含水量很低时腐蚀速率不大，随着含水量的增加，土壤中盐分的溶解量增大，土壤的导电性越好，因而加大腐蚀速率。当可溶性盐类全部溶解时，金属的腐蚀速率可达最大值。当水分过多时，因土粒胶黏膨胀堵塞了土壤的孔隙，氧的扩散渗入受阻，相当于全浸腐蚀，腐蚀速率反而减小。

对于长距离氧浓差宏观电池来说，随含水量增加，土壤的电阻率减少，氧浓差电池作用加大。但含水量增加到接近饱和时，氧浓差作用反而减低了。

3. 含盐量

土壤中一般含有硫酸盐、硝酸盐和氯化钠等无机盐类，它们大多是可溶性的。不同土壤中所含盐的种类、数量差异极大，总的来看，随着含盐量的增大，土壤的导电性增高，土壤的腐蚀性增大。除了 Fe^{2+} 离子可能增强厌氧菌的破坏作用，对腐蚀有影响外，一般阳离子对腐蚀影响不大。在钙、镁离子含量较高的石灰质土壤(非酸性土壤)中，因在金属表面形成难溶的氧化物或碳酸盐保护层而使腐蚀减缓。NO^{3-} 和 Cl^- 等阴离子对腐蚀影响较大，Cl^- 离子对土壤腐蚀有促进作用。海边潮汐区或接近盐场的土壤，腐蚀性更强。

4. 土壤的导电性

土壤的导电性与腐蚀性有直接关系，土壤的导电性越好，电阻率越低，土壤的腐蚀性越强，金属的腐蚀速率越大。土壤的导电性与土壤含水量、土壤的孔隙率及含盐量有关。

孔隙度大的土壤(如砂土)，水分易渗透流失；而孔隙度小的土壤(如黏土)，水分不易流失，含水量大，可溶性盐类溶解得多，导电性好，腐蚀性强。尤其是对长距离宏观电池腐蚀来说，影响更为显著。一般的低洼地和盐碱地因导电性好，所以有很强的腐蚀性。

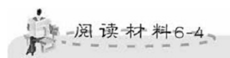
5. 其他因素

通常酸度越大，腐蚀性越强。这是因为易发生氢离子阴极去极化作用的缘故。当土壤

中含有大量有机酸时，其 pH 虽然近中性，但其腐蚀性仍然很强。因此，衡量土壤腐蚀性时，应测定土壤中酸性物质的含量(总酸度)。

温度升高能增加土壤电解液的导电性，加快氧的渗透扩散速度，因此加速腐蚀。温度升高，如处于 25～35℃时，最适宜于微生物的生长，从而也加速腐蚀。

土壤中的氧气，有的溶解在水中，有的存在于土壤的缝隙中。土壤中氧的浓度与土壤的湿度和结构都有密切的关系，氧含量在干燥砂土中最高，在潮湿的砂土中次之，而在潮湿密实的黏土中最少。这种含氧量的不均匀性正是造成氧浓差电池腐蚀的原因。



土壤腐蚀试验

为了研究土壤腐蚀规律，测定材料在土壤中的腐蚀速率，选择耐腐蚀材料以便给施工和设计提供可靠的数据，故需要进行材料在土壤中的腐蚀试验。

土壤腐蚀试验的试样可根据生产实际进行选择。平行试样不应少于 3 个。

土壤腐蚀试验的埋藏点应根据土壤条件和地下建筑物的建设需要来确定。在选择埋藏点时，要仔细进行调查，勘查该点土壤的腐蚀性能，并向有关部门索取有关水文、地质、气象资料。对于人为条件影响的区域，不宜选点，一般埋藏点是选择在交通、工作既方便又不损坏农田的地方。

试样埋藏时，首先要作好埋藏记录，包括埋藏点的地理位置、地形、地质、水文，埋藏坑的坐标、大小，平面试样的分布以及埋设的深度、方向等。在埋藏过程中，也要做好土壤的剖面(即层次、厚度、颜色、结构、松紧度、透气性、排水、植物根茎、夹杂物等)的勘测，进行土壤的物理化学性能、水质和微生物的分析。为了便于比较，保持腐蚀条件一致，试样应埋设在同一土层中。为便于取样，减少相互间的影响，试样不应在同一垂直面上埋藏，而保持一定距离，此距离应大于试样直径的 2 倍以上。试样的埋藏深度，决定于地下建筑物的情况，有时为了求得埋藏深度和腐蚀速率的关系，试样可以在不同的深度下埋藏。试样的埋藏方法，可以平行于地下水流方向，也可以平行于地面坡度。一般管状试样系水平放置，板状试样系垂直放置，长边着地。埋藏坑一般成长方形，其大小随试样的大小、多少及排列情况决定。从坑里挖出的土要分层放置，并按顺序回填，力求使全部试样上的回填土厚度及松紧度相同。填土后，埋藏点四周角应该用水泥桩或铁牌作永久性标志，牌上注明腐蚀站名、行人注意事项。

试样埋藏的时间视土壤腐蚀性大小、生产需要及试验目的而定，通常 1～2 年左右取出。每次挖掘取 3 个平行试样，且不能动旁边试样。试样取出后，记录试样表面状态，有条件时拍摄典型腐蚀的外观。现场记录应包括试样外观(颜色、光泽、绝缘层破坏程度和老化情况及变形情况)及腐蚀产物(分布、颜色、厚度、紧实度、结构等)。

现场记录后，保持试样原来状态，运回实验室，去掉两头沥青，除去腐蚀产物层、在 80℃10%柠檬酸铵溶液里，处理那些无绝缘层的钢铁试样，时间为 2～8 小时。用刷子刷洗，除油去脂后，检查试样的腐蚀类型，测量孔蚀的深度及重量变化。如果还需要检查特殊腐蚀和机械性能变化时，可进行金相检验及抗拉强度测定等。

资料来源：王增品. 腐蚀与防护工程. 北京：高等教育出版社，1991.

6.3.5 土壤腐蚀的防护

防止土壤腐蚀可采用如下几种措施。

1. 覆盖层保护

通过提高被保护构件与土壤间的绝缘性达到防蚀。较广泛采用的保护层是石油沥青、煤焦油沥青、塑料保护层和水泥保护层等，为了增加涂层的强度，一般加入填料或用玻璃纤维、石棉等无机纤维把管道缠绕加固绝缘起来。近年来发展了性能较好的涂层如环氧沥青涂层、环氧粉末涂层、泡沫塑料防腐保温层等。

金属镀层，如采用锌镀层来防止土壤腐蚀。由于不经济很少使用，只能在小型构件和细管件上应用，并且不易用于酸性土壤。

2. 改良土壤环境

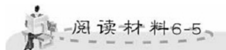
采用回填改土的方法，降低局部范围土壤的腐蚀性，可以明显减轻小型构件的土壤腐蚀。如用石灰处理酸性土壤，或在地下构件周围填充石灰石碎块，移入腐蚀性小的土壤，加强排水，降低地下水位等，以改善土壤环境，降低腐蚀性。

3. 阴极保护

阴极保护的应用已十分普遍。实际工程常采用阴极保护与涂料联合使用，效果更好。如将适当的覆盖层和阴极保护联合应用，对延长地下管道寿命是最经济的方法。这样既可弥补保护层的不足，又可减少阴极保护的电能消耗。一般情况下钢铁阴极的电势维持在−0.85V(相对于硫酸铜电极)可获得完全保护的效果。在有硫酸盐还原菌存在时，电势要维持得更负些，如−0.95V(相对于硫酸铜电极)，以抑制细菌生长。阴极保护也用于保护地下铅皮电缆，其保护电势约为−0.7V(相对于硫酸铜电极)。

4. 控制微生物腐蚀

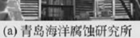
设法创造不利于菌类生长繁殖的环境，将微生物腐蚀的危害降低。为此可以采用多种措施。除上述诸项外，还可以通过投加杀菌剂，采用锌、镉、铬镀层以拒菌类附着，改善土壤条件(如提高 pH 值、改进通气条件等)，消除或控制菌类营养源等。



自然环境腐蚀试验网站

在典型自然环境中建立腐蚀试验网站，通过暴露试验，了解与掌握不同自然环境的腐蚀性以及自然环境因素变化对材料使用性能带来的综合影响，可以为工程结构在自然环境中合理选材、正确选择防护的控制措施、制定材料的防护标准和环境污染的控制标准提供科学依据。

从 1980 年开始，在国家科委的组织下，在全国范围内建立了多个大气、海水和土壤环境腐蚀试验网站。在试验网站中有比较完备的监测系统，如图 6.8 所示。



(a) 青岛海洋腐蚀研究所


(b) 海南大气腐蚀实验站

图 6.8　气象监测系统

资料来源：http：//www.jz322.net

6.4　微生物腐蚀

6.4.1　微生物腐蚀的定义

微生物腐蚀(microbiological corrosion)是指在微生物生命活动参与下所发生的腐蚀过程。微生物腐蚀主要是促进金属材料的破坏，还会降低非金属材料的稳定性，往往和电化学腐蚀同时发生，两者很难截然分开。

细菌参与材料的腐蚀，最初是从地下管道中发现的。近年来，微生物对材料形成的腐蚀破坏越来越突出，引起了人们的关注。因为凡是同水、土壤和湿润空气相接触的设施，都可能遭受微生物腐蚀。例如，发电厂、化工厂大量使用的水冷管道，油田气水系统，海上采油平台，大型船舶，纸浆处理设备，飞机整体油箱内部环境等都很适于细菌的寄生和生存，为微生物腐蚀创造了条件，均曾发现过微生物腐蚀的事例。微生物腐蚀常在局部区域形成突然穿孔，对设施的安全性构成威胁，甚至发生重大人身伤害事故，带来巨大的经济损失。

从 20 世纪 30 年代荷兰学者提出硫酸盐还原菌参与阴极氢去极化过程以来，微生物腐蚀及其控制已逐渐发展成为腐蚀学科中的一个重要分支。

6.4.2　微生物腐蚀的特征

1. 微生物腐蚀的特征

微生物腐蚀的特征如下：

(1) 最严重的微生物腐蚀发生在微生物菌落出现的地方，微生物腐蚀产生的不是单一形式的局部腐蚀，而是多种局部腐蚀的综合作用。一般来讲，腐蚀部位总带有点蚀的迹

象，这是由于局部金属表面成为贫氧区引起氧浓差电池造成的。

(2) 微生物的生长繁殖需有适宜的环境条件，如一定的温度、湿度、酸度、环境含氧量及营养源等。微生物能忍耐很宽的温度范围(−10～99℃)、pH 范围(0～10.5)以及氧浓度范围(0～100%)。

(3) 微生物腐蚀并非是微生物直接食取金属，而是微生物生命活动的结果直接或间接参与了腐蚀过程。

(4) 微生物腐蚀往往是多种微生物共生、交互作用的结果。

2. 微生物参与腐蚀过程的方式

微生物主要由以下4种方式参与腐蚀过程。

(1) 微生物新陈代谢产物的腐蚀作用。腐蚀性代谢产物包括无机酸、有机酸、硫化物、氨等，它们能增加环境的腐蚀性。

(2) 促进腐蚀的电极反应动力学过程。例如，硫酸盐还原菌能促进金属腐蚀的阴极去极化过程。

(3) 改变了材料周围环境的氧浓度、含盐度、酸度等而形成了氧浓差等局部腐蚀电池。

(4) 破坏保护性覆盖层或缓蚀剂的稳定性。例如，地下管道有机纤维覆盖层被分解破坏。

6.4.3 与微生物腐蚀有关的主要微生物

与腐蚀有关的微生物主要是细菌类，因而往往也称为细菌腐蚀。其中最主要的是直接参与自然界硫、铁循环的微生物，即硫氧化细菌、硫酸盐还原菌、铁细菌等。此外某些霉菌也能引起腐蚀。上述细菌按其生长发育中对氧的要求分嗜氧性及厌氧性两类。前者需有氧存在时才能生长繁殖，称嗜氧性细菌，如硫氧化菌(氧化硫杆菌)、铁细菌等。后者主要在缺氧条件下才能生存与繁殖，称为厌氧性细菌，如硫酸盐还原菌。

土壤中微生物引起腐蚀作用最主要的有嗜氧的硫杆菌、铁细菌和厌氧的硫酸盐还原菌。

1. 硫杆菌

硫杆菌有排硫杆菌和亚铁氧化硫杆菌两种。生存环境是在含有硫及硫酸盐施肥土壤、氧化不完全的硫化物土壤、污水和海水中。例如，在地下管道附近，由于污物发酵结果产生硫代硫酸盐，排硫杆菌就在其上大量繁殖，产生元素硫。亚铁氧化硫杆菌可将元素硫氧化成硫酸，造成对金属的严重腐蚀，其最适宜的生长温度是28～30℃，pH 在2.5～3.5范围。

2. 铁细菌

铁细菌在自然界中分布极广，与腐蚀有关的主要是氧化铁杆菌。在中性含有机物和可溶性铁盐的水、土壤、锈层中均有这种细菌存在，主要最终腐蚀产物为氢氧化铁，其最适宜的生长温度是20～25℃，pH 在7～14范围。

3. 硫酸盐还原菌

硫酸盐还原菌是一类以有机物为养料的厌氧性细菌，广泛分布在土壤、海泥、海水、污水、地下管道、油井、沉积物和混凝土等处，是主要的环境污染生物指标之一。硫酸盐还原菌可以把硫酸盐还原为硫化物(如硫化氢等)，对于含有硫酸盐的土壤，如果有硫酸盐

还原菌存在，即使土壤中严重缺氧，腐蚀也能顺利进行，甚至比通常含氧充分时还严重。其最适宜的生长温度是 25～30℃（耐热菌种可在 55～65℃生长），pH 在 6～12 范围。硫酸盐还原菌的活动性能有季节性变化，最大值在春天，且 pH 约为 8.5 时繁殖更加旺盛。

与微生物腐蚀有关的微生物除细菌外，还有真菌、霉菌和水生物。真菌能生长在多种基体上（尤其在热带），人们最熟悉的就是在皮革或其他织物上长的霉。此外，真菌还能破坏橡胶、裸露或涂漆的金属表面。多数情况下，真菌还不至于引起严重的机械性破坏，但是会影响产品的外观。真菌能产生有机酸，引起金属表面的缝隙腐蚀。在河流、湖泊和海洋中的贝类、甲壳、藻类等在其生存期间将自身紧紧地附在固体表面，这些生物的堆集，引起缝隙腐蚀，船底迅速堆集贝壳等生物会显著影响航行的速度，并增大能量消耗。同样，在换热器和其他类似设备上长满了水生物，也会严重降低传热效果和流体容量，甚至使管道完全堵塞。

6.4.4　微生物腐蚀机理

1. 硫酸盐还原菌

硫酸盐还原菌是在厌氧条件下引起金属腐蚀的主要微生物。据研究报道，美国生产油井发生的腐蚀，70%是由硫酸盐还原菌造成的；英国有 90%以上的地下腐蚀主要是由硫酸盐还原菌引起的。硫酸盐还原菌所造成的腐蚀类型常呈点蚀，腐蚀产物通常是黑色的带有难闻气味的硫化物。

以海水腐蚀为例，由于阴极去极化作用是海水腐蚀过程中的一个关键性步骤，在没有氧的条件下，金属腐蚀的阴极反应是氢的逸出，但逸出氢的活化过电位太高，腐蚀电池本身难以提供这样的电位，因而阴极就被一层原子态氢覆盖，抑制腐蚀。而硫酸盐还原菌所具有的氢化酶能从金属表面除去氢原子，而使腐蚀过程继续下去。但是对于其如何对金属表面起作用的机理，至今尚有不同看法。观点的主要不同在于因硫酸盐还原菌的存在，产物中对阴极去极化作用有贡献的是 FeS 还是 H_2S。

荷兰人 Kuhv 于 1934 年提出的硫酸盐还原菌作用机理——“阴极去极化作用”理论，作为硫酸盐还原菌腐蚀机理的奠基人，其主要论点是硫酸盐还原菌对腐蚀的阴极过程起促进作用，其反应机理如下

$$4Fe \rightarrow 4Fe^{2+} + 8e \quad \text{阳极反应} \tag{6-16}$$

$$8H_2O \rightarrow 8H^+ + 8OH^- \quad \text{水电离} \tag{6-17}$$

$$8H^+ + 8e \rightarrow 8H \quad \text{阴极反应} \tag{6-18}$$

$$SO_4^{2-} + 8H \rightarrow S^{2-} + 4H_2O \quad \text{细菌参与的阴极去极化} \tag{6-19}$$

$$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS \quad \text{二次腐蚀产物} \tag{6-20}$$

$$3Fe^{2+} + 6OH^- \rightarrow 3Fe(OH)_2 \quad \text{二次腐蚀产物} \tag{6-21}$$

总反应

$$4Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 4H_2O \rightarrow FeS + 3Fe(OH)_2 + 2OH^- \tag{6-22}$$

Horvath 等支持另一种硫酸盐还原菌的硫化物作用理论。该理论认为还原菌的活动可以提供硫化物，由硫化物的作用加速钢铁的腐蚀速率。即在细菌作用下，发生下列反应

$$Na_2SO_4 + 4H_2 \rightarrow NaS + 4H_2O \tag{6-23}$$

随着硫化物和介质中的碳酸作用生成硫化氢

$$Na_2S + 2H_2CO_3 \rightarrow 2NaHCO_3 + H_2S \tag{6-24}$$

而硫化氢又与铁作用

$$Fe + H_2S \rightarrow FeS + H_2 \tag{6-25}$$

细菌先为腐蚀提供活性硫化物，而活性硫化物使钢铁腐蚀加速进行。

2. 硫杆菌

当腐蚀发生于含有大量硫酸环境，而又没有直接的外界硫酸来源时，可能是硫杆菌对腐蚀起作用，可通过生物检定证实其存在。硫杆菌能将硫及硫化物氧化成硫酸，其反应为

$$2S + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 \quad \text{硫氧化菌参与} \tag{6-26}$$

3. 铁细菌

铁细菌能使二价铁离子氧化成三价，并沉积于菌体内外

$$2Fe(OH)_2 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 \downarrow \tag{6-27}$$

以上述方式形成的三价铁氧化能力很强，可以使硫化物氧化成硫酸，因而有很强的腐蚀性。在受到铁细菌腐蚀的水管内，经常出现机械堵塞以及称为“红水”的水质恶化现象。

6.4.5 微生物腐蚀的控制措施

目前在控制微生物引起的腐蚀方面还没有特效的措施，处理这些问题时通常从腐蚀角度考虑比从微生物学角度考虑要多，要完全消灭腐蚀性微生物是很难实现的。原则上凡是能够抑制细菌繁殖或电化学腐蚀的措施，均有助于控制微生物腐蚀。受到条件的限制，针对具体情况，采取下述某种或同时采取几种措施来控制微生物腐蚀。

1. 采用杀菌剂或抑制剂

能够杀死微生物的药剂为杀菌剂，只能使微生物处于不活动或不生长状态的药剂为抑制剂。应根据有效性、经济性、环保性等因素合理地使用杀菌剂或抑制剂。对于铁细菌等多种菌类可通氯杀灭，残留氯含量一般控制为 0.1～1μg/g。铬酸盐对于抑制硫酸盐还原菌很有效，加入量约为 2μg/g。

2. 改善环境条件，控制细菌生长

减少细菌的有机物营养源或者除去代谢物质，就有可能控制细菌的活动。例如，控制介质的 pH 大于 9 及温度大于 50℃常能有效地抑制微生物的生长。

3. 使用表面涂(镀)防护层

采用金属镀层(如电镀铬)与涂层(如涂锌)或非金属涂层(如环氧树脂漆、聚乙烯涂层、呋喃树脂漆、煤焦油沥青涂层等)不仅可以隔离金属制品与腐蚀环境，还可以使金属制品表面光滑，以减少形成细菌污垢的机会。

4. 使用电化学阴极保护

和涂层相结合的阴极保护，也用于防止土壤等环境中的微生物腐蚀。阴极保护使作为阴极的金属表面附近处于碱性环境，对微生物的活动有抑制作用。外加电流的阴极保护或牺牲阳极的阴极保护在地下管道和港湾设施上已得到广泛的应用。

6.5 材料的高温腐蚀

材料腐蚀通常可分为两大类：水溶液腐蚀(湿腐蚀)和高温腐蚀(干腐蚀)。材料(主要指金属)的高温腐蚀(high temperature corrosion)是金属在高温下与环境中的氧、硫、碳、氮等发生反应导致金属的变质或破坏的过程。由于金属的腐蚀是金属失去电子的氧化过程，因此金属的高温腐蚀也常常广义地被称为高温氧化。但从狭义方面来理解，金属的高温氧化仅包括金属与环境中的氧反应形成氧化物的过程，这也是本节论述材料的高温腐蚀的主要内容。除金属材料外，陶瓷材料也存在高温腐蚀现象，如汽轮机中的陶瓷部件在凝结盐作用下的腐蚀。

氧化是自然界中最基本的化学反应之一。除极少数贵金属外，几乎所有的金属都会发生氧化。实用金属材料在室温下氧化反应缓慢，而在相对较高温度下其氧化反应剧烈并具有破坏性。金属的高温氧化正是研究金属材料在高温下与环境中的气相或凝聚相物质发生化学反应导致材料变质或破坏的科学。它是伴随航空航天、能源、石化、冶金等工业的发展而建立起来的，是涉及金属学与物理化学以及固体物理等多学科交叉的一门较独立的分支学科。可以预见，随着高科技时代的到来，为了提高效率，许多装备需要进一步提高运行温度，许多新技术可能需要在更高温度下实现。这些均有赖于具有更优良抗高温腐蚀性能的新材料和防护涂层的研制和开发。同时，高温腐蚀规律的更深入认识和其防护技术的不断完善也将极大地促进整个现代腐蚀科学与控制工程技术的发展。

6.5.1 高温腐蚀的分类

“高温”是高温腐蚀发生的基本条件，但高温是个相对的概念。对于金属材料强度，通常是以材料的再结晶温度来划分温度的高低，一般认为在再结晶温度以上，也就是大约在0.3～0.4倍材料熔点以上的温度，即为高温。对于腐蚀行为，则以引起材料腐蚀速率明显增大的下限温度作为高温的起点。例如，发生硫腐蚀最严重的温度范围为200～400℃，因此，对于硫腐蚀来说，200℃已经是高温范畴了。

除了温度以外，环境介质也是高温腐蚀的重要参数，按环境介质的状态，可将高温腐蚀分为3类。

1. 高温气态介质腐蚀

单质气体分子(如 O_2、N_2、Cl_2、H_2、F_2 等)、非金属元素的气体化合物(如 H_2O、CO、CO_2、H_2S)、金属氧化物气态分子(如 MoO_3、V_2O_5 等)以及金属盐的气态分子(如 $NaCl$、Na_2SO_4 等)都会诱发和加剧金属的高温腐蚀。由于这种腐蚀是在高温、干燥的气态环境中进行的，腐蚀起始阶段又是与环境气体直接发生化学反应所致，因而被称为化学腐蚀、干腐蚀，或广义的高温氧化，以有别于在电解质水溶液中的电化学腐蚀。研究表明，在腐蚀形成一定厚度的氧化膜后，氧化膜的进一步成长存在着电化学机制，因此，把高温气体腐蚀简单看成化学腐蚀是不全面的。

2. 高温液态介质腐蚀

液体介质包括液态金属(如 Pb、Sn、Bi、Hg 等)、低熔点金属氧化物(如 V_2O_5、

Na_2O 等)、液态熔盐(如硝酸盐、硫酸盐、氯化物、碱等)。高温液态介质腐蚀的机理取决于液态介质和固态金属之间的相互作用。

当液态金属用作导热物质时，存在冷热温差的场合，液态金属在热端将构件金属溶解，而在冷端又将其沉积出来，这种腐蚀形式属于物理溶解。

当液体金属或其中的杂质与固态金属发生化学反应时，在固态金属表面生成金属间化合物或其他化合物而发生的腐蚀属于化学腐蚀。低熔点金属氧化物腐蚀，通常发生在含钒或钠等的燃料燃气中。例如，含钒燃料燃烧后生成 V_2O_5，其熔点只有 670℃，在金属表面上以熔融状态存在。它属于酸性氧化物，可以破坏金属表面的氧化膜，从而加速腐蚀，这种形式的腐蚀也属于化学腐蚀。

液态熔盐中的高温腐蚀常被称为热腐蚀或熔盐腐蚀。熔盐属于离子导体，具有良好的电导性，金属在熔盐中会发生与在水溶液中相似的电化学腐蚀。金属在熔盐中也可能发生与熔盐或与溶于熔盐中的氧和氧化物之间的化学反应，即化学腐蚀。热腐蚀最常见的是基体金属与沉积在表面的硫酸钠熔盐及周围气体发生综合作用而产生的腐蚀。

3. 高温固态介质腐蚀

这是金属在腐蚀性固态颗粒冲刷下发生的腐蚀现象。腐蚀介质包括固态燃灰及燃烧残余物中的各种金属氧化物、非金属氧化物和盐的固态颗粒，如 C、S、V_2O_5、NaCl 等。这类腐蚀既包含固态燃灰和盐粒等“软”粒子粘附于金属表面造成的腐蚀破坏，又包含高能量“硬”固态颗粒对金属表面的机械磨损，属于高温磨蚀。显然，实际生产、使用过程中所遇到的腐蚀决非单一环境介质所造成的破坏。

金属材料高温腐蚀按照环境介质状态的分类见表 6-3。

表 6-3 金属材料高温腐蚀的分类

类　别	腐蚀介质
气态介质腐蚀	单质气体分子：O_2、N_2、Cl_2、H_2、F_2 非金属化合物气体分子：H_2O、CO、CO_2、H_2S、SO_2、HF、HCl、NH_3、CH_4 金属氧化物气态分子：MoO_3、V_2O_5 金属盐气体分子：NaCl、Na_2SO_4、$CaSO_4$
液态介质腐蚀	液态金属：Li、Na、K、Pb、Sn、Bi、Hg 液态熔盐：硝酸盐、硫酸盐、氯化物、碱 液态低熔点金属氧化物：V_2O_5、Na_2O
固态介质腐蚀	金属粒子：Fe、Al、Ni 非金属粒子：C、S 氧化物灰分：V_2O_5 盐粒子：NaCl

6.5.2 高温腐蚀的热力学判据

这里所讲的高温腐蚀为金属的高温氧化，并且是狭义的氧化，即金属与氧化合生成金属氧化物的过程。

以二价金属为例，其氧化反应可表示为

$$M+1/2O_2 \rightarrow MO \tag{6-28}$$

式(6-28)反应达到平衡时体系中氧的分压，称为金属氧化物的分解压(P_{MO})。这一反

应进行的方向，取决于金属氧化物的分解压(P_{MO})与环境中氧分压(P_{O_2})相对的大小。

$P_{MO}=P_{O_2}$，反应处于平衡状态。

$P_{MO}>P_{O_2}$，反应向氧化物分解方向进行。

$P_{MO}<P_{O_2}$，反应向金属氧化方向进行。

空气中氧的分压为0.022MPa。在一定温度下，如果金属的氧化物分解压小于0.022MPa，该金属就可能在空气中氧化。Ag、Cu、Zn、Fe、Ni等金属氧化物在室温下的分解压均小于氧的分压，在室温下均会自发氧化。金属氧化物的分解压随温度的上升而增加，当温度升到1800K的高温时，除Ag以外，Cu、Zn、Fe、Ni等金属的氧化物分解压仍小于氧的分压。所以大多数金属在室温到高温下都有自发氧化的倾向。只有大大降低氧的分压，如将金属转移到无氧或还原性气氛中，金属才能不发生氧化反应。

在自然界中，除金、铂等金属在一般情况下不氧化呈单质形式存在外，大多数金属都以氧化物(矿石)形式存在。因此，要从矿石中提炼金属，一般是在高温低氧分压的气氛中进行的。

6.5.3 金属的氧化膜

除少数金属(如钼、钨等)高温氧化所生成的氧化物具有挥发性外，金属氧化的结果都在其表面上形成一层氧化物固相膜。金属在常温空气中所生成的自然氧化膜，只有几个分子那样薄，且对金属的光泽性没有影响，因此肉眼看不见。例如，在铁和铜上所形成的氧化物膜，其厚度约为1～3nm，铝上的氧化膜厚度约为5nm。随着温度升高，氧化膜增厚且呈现出一定的色彩，肉眼便直接可见了。

氧化膜的性质对高温腐蚀速率和机理有直接的影响。金属表面上的氧化膜阻隔了金属与介质之间的物质传递，将减慢金属继续氧化的速度。但是，只有所生成的膜是致密、完整的，能把金属表面全部遮盖住，才可能具有良好的保护作用。

1. 金属氧化膜的保护性与完整性

由于金属氧化膜的结构与性质各异，其保护能力差别很大。例如，在一定的温度下，不同金属氧化物的存在状态可能不同。在1093℃的大气中Cr、Mo、V均被氧化，但它们的氧化物的状态各不相同：Cr_2O_3为固态，具备保护性；V_2O_5为液态(熔点为658℃)，MoO_3在450℃以上开始挥发，二者不但无保护性，而且还会加速氧化，甚至造成灾难性事故。

实践证明，并非所有的固态氧化膜均具有保护性，只有那些组织结构致密，能完整覆盖金属表面的氧化膜才具有保护性。因此，氧化膜的保护性取决于膜的完整性(是氧化膜具有保护性的必要条件)、膜的致密性(密度及分布)、膜的稳定性(蒸汽压及熔点)、膜与基体的附着性、膜的组织结构、膜与基体金属的膨胀系数差异及膜中存在的应力等。下面主要阐述其中的几个方面。

1) 氧化膜的完整性

Pilling和Bedworth于1923年注意到氧化膜的完整性与致密性，并提出了氧化物与金属体积比(Pilling-Bedworth Ratio，PBR或PB比)作为判断氧化膜完整性的一个重要判据。

该判据即金属氧化膜完整的必要条件是，所生成的金属氧化物的体积(V_{MO})，大于生成氧化物所消耗掉的金属体积(V_M)，亦即$PBR=V_{MO}/V_M>1$，氧化膜可能是完整的；$PBR<1$氧化膜不可能完整。

考虑如下的反应

$$aM+\frac{b}{2}O_2 \rightarrow M_aO_b \tag{6-29}$$

可以得

$$\frac{\Delta W_{oxi}}{\Delta W_m}=\frac{M_{oxi}}{aA_m} \tag{6-30}$$

式中，ΔW_{oxi}为氧化物的生成量；ΔW_m 为金属的消耗量；A_m 为金属原子的摩尔质量；M_{oxi}为氧化物分子的摩尔质量；a 为一个氧化物分子中所含金属原子的个数。

依据定义，PBR 可以表示成

$$PBR=\frac{V_{MO}}{V_M}=\frac{\Delta W_{oxi}\rho_m}{\Delta W_m\rho_{oxi}}=\frac{M_{oxi}\rho_m}{aA_m\rho_{oxi}} \tag{6-31}$$

式中，ρ 为密度，脚标 m 和 oxi 分别代表金属和氧化物。由式(6－31)可以计算所有纯金属氧化物的 PBR 值。一些金属氧化膜的 PBR 值见表 6－4。只有当 PBR>1 时，金属氧化膜才可能具有保护性。当 PBR<1 时，所生成的氧化膜不完整，因此不可能完全覆盖整个金属表面，即形成了疏松多孔的氧化膜，不能有效地把金属与环境隔离开。此类氧化膜不具有保护性，或者保护性很差如碱金属和碱土金属的氧化膜 MgO、CaO 等。

应当注意，PBR>1 只是氧化膜具有保护性的必要条件而不是充分条件。因为在氧化膜生长过程中可能出现应力，因而使膜脆弱易破裂，从而使膜的保护性降低或完全丧失了保护性，特别是当 PBR≫1 时(如难熔金属的氧化膜)，就更容易出现这种情况，例如，钨的氧化膜 PBR 为 3.4，但保护性差。

实践证明，保护性较好的氧化膜的 PBR 稍大于 1。例如，铝、铬的氧化膜的 PBR 分别为 1.28 及 1.99，具有较好的保护性。

表 6－4　某些金属氧化膜的 PBR 值

金属氧化膜	PBR	金属氧化膜	PBR	金属氧化膜	PBR	金属氧化膜	PBR
MoO_3	3.40	Co_3O_4	1.98	BeO	1.59	MgO	0.79
WO_3	3.40	TiO_2	1.95	ZrO_2	1.51	BaO	0.74
V_2O_5	3.18	MnO	1.79	PbO_2	1.40	CaO	0.65
Nb_2O_5	2.68	FeO	1.78	SnO_2	1.32	SrO	0.65
Sb_2O_5	2.35	CuO	1.72	ThO_2	1.32	Na_2O	0.58
Ta_2O_5	2.33	SiO_2	1.72	HgO	1.32	Li_2O	0.57
Bi_2O_5	2.27	NiO	1.70	Al_2O_3	1.28	Cs_2O	0.46
SiO_2	2.27	ZnO	1.62	CdO	1.21	K_2O	0.45
Cr_2O_3	1.99	PdO	1.60	CeO_2	1.17	RbO	0.45

2) 氧化膜的类型

构成氧化膜的金属氧化物是由金属离子和氧离子组成的离子晶体。如果该晶体绝对纯，而且具有完整的结构，则其离子的移动将是相当困难的。但是，只要在晶体内部存在一些不完整的结构缺陷，离子就有可能通过晶体结构中的缺陷进行迁移。一般，离子晶体如果是完全的、纯净的，为良绝缘体，而具有晶格缺陷使离子能运动时，具有电荷的离子迁移，则呈现出导电性。

一般化合物，根据电导率的大小，可分为离子导体与半导体。实验证明，绝大多数的

金属氧化物都是半导体。根据非当量化合的金属氧化物离子晶体中过剩组分(M^{n+} 或 O^{2-})的不同可分为 p 型半导体和 n 型半导体两种类型。

p 型半导体是指金属离子不足型氧化物半导体，氧化物中的氧过剩。由于氧离子比金属离子大，过剩的氧离子将不占据晶格间隙位置，同时因金属离子的正常晶格存在着空位，将会把所有过剩的氧加以收容。属于 p 型半导体的氧化物有 NiO、FeO、Cu_2O、MnO、Bi_2O_3、FeS 等。在这类氧化物的晶格上存在着金属离子的空位即阳离子空穴。为保持氧化物的电中性，就必然有相当数量的金属离子变成更高价的离子，金属离子的扩散是通过阳离子空穴的移动来完成的，如图 6.9 所示。

n 型半导体是指金属离子过剩型氧化物半导体。过剩的金属离子位于晶格间隙，如果得到一定的激活能，金属离子将从该间隙通过其他间隙而扩散。氧化膜作为整体是电中性的，晶格中也必然存在着过剩的电子，与间隙金属保持电中性的电子在间隙中存在和运动。n 型半导体的导电性是依靠这些过剩的金属离子和电子在晶格中的移动来实现的。属于 n 型半导体的氧化物有 ZnO、CdO、BeO、RaO、PbO、WO_3、CdS、BaS 等。ZnO 半导体如图 6.10 所示。

Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}
O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}	□	O^{2-}
Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{3+}

图 6.9　NiO 金属离子不足型(p 型)氧化物半导体结构示意

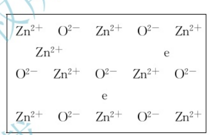


图 6.10　ZnO 金属过剩型(n 型)氧化物半导体结构示意

3) 氧化膜的晶体结构

纯金属的氧化一般形成由单一氧化物组成的氧化膜，如 NiO、MgO、Al_2O_3 等。但有时也能形成多种不同氧化物组成的膜。例如，铁在空气中氧化时，当温度在 570℃以下时，氧化膜由 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 组成；当温度高于 570℃时，氧化膜由 FeO、Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 组成，也有研究认为在 FeO 和 Fe_3O_4 之间存在一个($FeO+Fe_3O_4$)的过渡层。

一些金属氧化物的晶格结构类型见表 6－5。实践中情况各异，有的虽是多元合金，但其氧化膜实际上仅由一种成分的氧化物组成，如 DZ125 镍基合金(Ni－Cr－Co－Al 合金)在表面电沉积 Y_2O_3 或表面高能量脉冲等离子体处理后在 900℃空气中氧化会出现仅有 Cr_2O_3 的选择氧化层。但在一般情况下，合金氧化时生成的氧化物，往往是由构成该合金的金属元素的氧化物组成的复杂体系。

表 6－5　一些金属氧化物的晶格结构类型

晶格结构类型	金属						
	Fe	Cr	Al	Ti	V	Mn	Co
岩盐(立方晶系)	FeO	—	—	TiO	VO	MnO	CoO
尖晶石(立方晶系)	Fe_3O_4	—	—	—	—	Mn_3O_4	Co_3O_4
尖晶石(六方晶系)	$\gamma-Fe_2O_3$	$\gamma-Cr_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	—	—	—	—
刚玉(斜六面体晶系)	$\alpha-Fe_2O_3$	$\alpha-Cr_2O_3$	$\alpha-Al_2O_3$	Ti_2O_3	V_2O_3	—	—

2. 氧化膜中的应力与应力松弛

在氧化膜的生长过程中伴有应力产生，应力存在会使金属氧化膜出现开裂及剥落现象，失去保护性，同时给测定金属腐蚀动力学曲线规律带来困难。氧化过程中的内应力来自以下几个方面。

（1）外延应力。外延应力一般存在于氧化膜为薄膜时。氧化初期形成的氧化物与基体晶格保持外延关系，由于金属和氧化物固有的晶格参数不同，这种外延约束导致应力的产生。当膜长大到一定程度，氧化膜恢复固有的晶格，外延应力便会消失。

（2）PBR 值。PBR 值可能影响氧化膜中应力的形成。当 PBR>1 时，氧化膜中形成压应力；反之，形成拉应力。

（3）再结晶应力。氧化膜在高温下长大变厚时所发生的再结晶可以产生或改变应力状态，实际上它与应力是互为因果的。

（4）合金或氧化膜成分的变化产生应力。氧化膜/金属界面附近的化学组成发生变化，如微量稀土元素在氧化膜和金属界面上偏聚，可以改变界面的应力状态。氧在金属中溶解也可导致应力产生。

（5）点缺陷应力。氧化过程中晶格缺陷空位的运动可以造成或改变界面氧化膜的应力状态。

（6）氧化膜中新氧化物相的形成引起的应力。新氧化物相在氧化膜内生成，可在膜内产生压应力。

（7）热应力。热应力是由于金属与氧化物的热膨胀系数不同而产生的应力。例如，在循环氧化的冷却过程中，金属基体与氧化膜的热膨胀系数的差异（氧化膜的热膨胀系数一般比金属的小），会使氧化膜中产生压应力。应力的大小与热膨胀系数之差成正比。

氧化膜中的应力可通过膜本身的塑性变形、基体金属的塑性变形、氧化膜与基体金属的分离和膜的机械损伤等途径得到完全或部分松弛。氧化膜的机械损伤是膜中的内应力达到一定程度时，对应力松弛的结果。常见氧化膜机械损伤形式有膜没有破裂的空泡、破裂的空泡、气体不可透过的微泡、剥落、切口开裂和棱角开裂等。

6.5.4 金属氧化过程的动力学

1. 金属高温氧化的基本过程

为了研究金属氧化的动力学问题，首先必须弄清金属氧化的基本过程。氧或其他气体分子是怎样与表面金属发生反应，最终形成一层连续致密的氧化膜，而把金属与气体环境隔离开的？从目前研究来看，关于氧化的初始阶段尚缺乏足够的实验数据，一些关键的问题仍有待进一步研究。金属高温氧化的历程见表 6-6。

表 6-6 金属高温氧化的历程

历程阶段	初始阶段	膜生长阶段	膜稳定阶段
反应机理	分子碰撞，氧原子的吸附（物理吸附、化学吸附）	氧原子溶于金属，氧和金属换位，表面有序化，生成氧化膜	氧化膜的生成和分解速率达到动态平衡
研究重点	研究不太充分	金属/氧化物界面和氧化物/气体两个界面的反应	氧和金属通过氧化膜的扩散过程

一旦金属表面上生成一层连续、致密的氧化膜后，介质与金属的直接接触便被隔绝。氧化要继续进行，需要反应物通过膜层来扩散。前已述及，金属氧化物多是由金属正离子和氧负离子组成的非化学计量比的离子晶体。能在其中进行扩散的不是金属原子或氧原子，而是它们的离子。这样被氧化膜隔开了的介质与金属之间的反应，首先必须在金属/氧化物膜和氧化物膜/介质的两个界面上进行，分别进行金属的阳离子化反应(氧化反应)和氧的阴离子化反应(还原反应)。所形成的金属正离子和氧的负离子在电场力作用下通过膜向相反方向扩散，在相遇处进行化合，生成新的反应产物而使膜加厚。

从金属氧化的历程分析得知，当表面金属与氧的起始作用生成极薄的氧化膜时，起主导作用的是界面反应，此时的控制因素是界面反应。但随着氧化膜的生长增厚，扩散过程将逐渐起越来越重要的作用，变为继续氧化的控制因素。

金属离子和氧离子通过氧化膜的扩散，可以有下述的 3 种方式。

(1) 双方向扩散。双方向扩散即金属离子和氧离子同时通过氧化膜向相反的方向扩散，两种离子在膜内某点相遇，从而使膜在该点生长，如钴的氧化(图 6.11(a))。

(2) 金属离子单向向外扩散。金属离子通过氧化膜向外扩散，结果使膜在膜/气体界面处生长，如铜的氧化(图 6.11(b))。

(3) 氧离子单向向内扩散。氧离子通过氧化膜向内扩散，结果使膜在金属/膜界面处生长，如钛的氧化(图 6.11(c))。

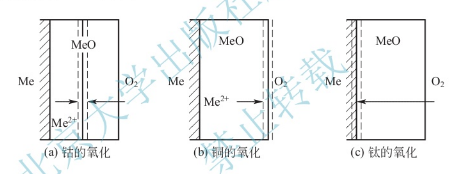


图 6.11　氧化过程中金属离子或氧离子扩散形式示意图

2. 金属高温氧化的恒温动力学曲线

高温氧化动力学主要研究氧化膜增长和速度规律。从工程观点考虑金属高温氧化最重要的参数是它的反应速度。

金属的氧化程度通常用单位面积上的重量变化 ΔW 来表示，有时也用氧化膜的厚度，或者系统内氧分压的变化，或者单位面积上氧的吸收量来表示。测定氧化过程的恒温动力学曲线($\Delta W-t$ 曲线)是研究氧化动力学最基本的方法，它不仅可以提供许多关于氧化机理的信息，如氧化过程的速度限制性环节、氧化膜的保护性、反应的速度常数以及过程的能量变化等，而且还可以作为工程设计的依据。典型的金属氧化动力学曲线有线性规律、抛物线规律、立方规律、对数及反对数规律，它们分别可用下列 5 个方程式表示

$$y=K_1t+C_1 \tag{6-32}$$

$$y^2=K_2t+C_2 \tag{6-33}$$

$$y^3=K_3t+C_3 \tag{6-34}$$

$$y^4=K_4\lg(C_6t+C_4) \tag{6-35}$$

$$y^{-1}=C_5-K_5\lg t \tag{6-36}$$

式中，$K_1 \sim K_5$，$C_1 \sim C_6$ 为实验系数。

金属氧化动力学规律取决于氧化温度与时间。同一金属在不同温度下，氧化可能遵循不同的规律；在同一温度下，随着氧化时间的延长，氧化动力学规律也可能从一种规律转变为另一种规律。例如，铁随温度升高氧化分别遵循对数和抛物线规律。还应指出，氧化动力学曲线的重现性与实验设备的准确度与精确度有关，还与试样的表面状态有关。

3. 金属高温氧化的机理

金属氧化动力学规律通常和不同的氧化机理联系在一起，不同动力学规律所对应的氧化机理见表6-7。

表6-7 不同动力学规律所对应的氧化机理

动力学规律	反应控制步骤	机理	典型模型	实例
直线规律	电场电离子迁移	不能生成保护性氧化膜，或者在反应期间形成气相或液相产物而脱离金属表面，氧化速率直接由形成氧化物的化学反应决定，氧化速率恒定不变	Cabrera-Mott	Mg、Ca
抛物线规律	电场电离子迁移	薄膜（<1000nm的n型氧化物）：金属表面形成较为致密的氧化膜。生长控制步骤是晶格间隙金属离子通过氧化膜的迁移速率	Cabrera-Mott	多数金属及合金
	浓差扩散	厚膜：符合电化学离子-电子腐蚀机理	Wagner	
立方规律	界面上电子迁移速率	薄膜（p型氧化物）：生长控制步骤是金属离子通过氧化膜中离子空位的迁移速率	Cabrera-Mott Uhlig	Cu在100～300℃ Zr在600～900℃
对数规律	电子隧道效应伴随空位形成的扩散	氧化膜极薄（几个纳米）：氧的离解吸附，表面产生极大的电场，电子因隧道效应在膜中迁移是控制步骤	Mott-Hauffe Evans	室温下的Mg、Al、Cu
反对数规律	电场电离子迁移	薄膜（<80nm）：电场的影响随着膜的增厚呈指数函数变弱，当膜达到一定厚度时，金属离子的扩散停止，膜的成长也完全停止	Cabrera-Mott	Al、Ti在100～200℃

由表6-7可知，金属的高温氧化机理是很复杂的，随着金属氧化时膜层的增厚，其氧化动力学遵循的规律，最常见的是抛物线规律。对于已经形成具有一定厚度的氧化膜生长机理，Wagner于20世纪30年代初提出了离子-电子理论。这里以此为例说明金属的高温氧化机理，至于对极薄和薄的氧化膜生长机理可参见相关文献。

Wagner从离子晶体缺陷理论出发，根据对离子晶体中扩散和导电机理的研究提出氧化膜生长的离子-电子理论。其中假设：

(1) 氧化膜是致密和完整的，与基体金属结合牢固。

(2) 忽略了氧化初期的作用及氧与氧化膜、氧化膜与金属之间的其他作用，即离子与电子在氧化膜中的迁移是氧化膜加厚的控制过程。

(3) 氧化膜内保持电中性。

(4) 离子与电子在氧化膜中的迁移速度与电场大小无关，即膜加厚过程中，电子和离子的迁移数不发生变化。

(5) 氧化物偏离化学计量比是很小的。

(6) 在氧化膜中任一局部区域都建立起热力学平衡，在金属/氧化膜和氧化膜/气体界面上也建立起热力学平衡。

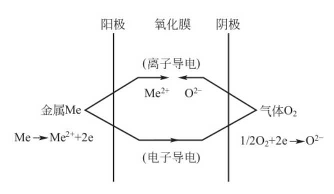


图 6.12　金属高温氧化的等效电池示意

(7) 氧化膜的厚度大于发生电荷效应的空间层(双电层)的厚度。

(8) 金属中的溶解可以忽略。

Wagner 等研究认为，在形成了具有一定厚度的氧化膜后，金属的继续氧化是一个电化学反应过程，可视为一个等效的原电池，如图 6.12 所示。

以二价金属为例，在金属/氧化物界面上金属失去电子变为金属离子，发生阳极反应

$$M \rightarrow M^{2+}+2e \tag{6-37}$$

失去的电子经半导体氧化膜到达氧化物/气体界面，而在该界面上的氧得到电子后变为氧离子，发生阴极反应

$$\frac{1}{2}O_2+2e \rightarrow O^{2-} \tag{6-38}$$

氧化膜可视为固体电解质，其中可进行电子和离子的迁移和扩散。氧化膜的成长既要求电子的迁移，也要求阳离子或阴离子或两者穿过膜的运动。阳离子与阴离子相遇发生化合而生成氧化物，即原电池的总反应

$$\frac{1}{2}O_2+M \rightarrow M^{2+}+O^{2-} \rightarrow MO \tag{6-39}$$

在氧化膜加厚过程中，具有两个串联电阻：离子电阻 R_i 及电子电阻 R_e，即对于离子及电子迁移的阻碍。故系统的总电阻为

$$R_{总}=R_e+R_i \tag{6-40}$$

一般情况下，阴、阳离子和电子对电流(电导率)均有贡献。其贡献大小与其相应的迁移数 n_a、n_c、n_e 成正比，且 $n_a+n_c+n_e=1$。

设氧化膜厚度为 y，电导率为 λ，膜的面积为 A，则

$$R_{总}=R_e+R_i=\frac{y}{A\lambda}\left(\frac{1}{n_c+n_a}+\frac{1}{n_e}\right)=\frac{y}{A\lambda n_e(n_a+n_c)} \tag{6-41}$$

由法拉第定律

$$\frac{dy}{dt}=\frac{J}{FAD}I \tag{6-42}$$

式中，I 为电流；J 为氧化物的相对分子质量；D 为氧化物的密度；F 为法拉第常数。

$$I=\frac{E}{R_{总}}=\frac{E}{R_i+R_e}=\frac{EA\lambda n_e(n_a+n_c)}{y} \tag{6-43}$$

式中，E 为金属氧化时电池电动势。

因此有

$$\frac{dy}{dt}=\frac{JE\lambda n_e(n_a+n_c)}{FD}\times\frac{1}{y} \tag{6-44}$$

对式(6-44)进行积分得到

$$y^2=\frac{2JE\lambda n_e(n_a+n_c)}{FD}t+C \tag{6-45}$$

令

$$K=\frac{2JE\lambda n_e(n_a+n_c)}{FD} \tag{6-46}$$

式中，K 为氧化速度常数(mol/(cm·s))。

则有

$$y^2=Kt+C \tag{6-47}$$

即为氧化物的抛物线氧化规律。

实践证明，K 的理论计算值与实测值之间符合得很好，这表明上述推导过程中的假设基本上是正确的。一些金属氧化物的 K 的计算值与实测值的比较见表6-8。

表6-8 一些金属氧化物的K的计算值与实测值的比较

金属	腐蚀环境	氧化物	反应温度/℃	K/(mol/(cm·s))	
				计算值	实测值
Ag	S	Ag_2S	220	2.4×10^{-6}	1.6×10^{-6}
Ag	Br_2(g)	AgBr	200	2.7×10^{-11}	3.8×10^{-11}
Cu	I_2(g)	CuI	195	3.8×10^{-10}	3.4×10^{-10}
Cu	O_2(p=8410Pa)	Cu_2O	1000	6.6×10^{-9}	6.2×10^{-9}
Cu	O_2(p=233Pa)	Cu_2O	1000	3.4×10^{-9}	3.1×10^{-9}
Cu	O_2(p=30Pa)	Cu_2O	1000	2.1×10^{-9}	2.2×10^{-9}

根据抛物线速率常数表达式，可对氧化过程分析如下。

(1) 当金属氧化反应的速率常数 $K=0$ 时，处于平衡状态，金属不能进行氧化反应，不会生成氧化膜。当 E 越大，K 值也越大，说明氧化膜增长的可能性越大。

(2) 氧化膜的电导率 λ 越大，则 K 值越大，金属氧化速率越大；反之，λ 值越小，K 值越小，膜生长速率越小。若生成的氧化物膜是绝缘的，则氧化过程将停止，这是耐热合金的理论依据之一，说明加入具有高电阻(低电导率)氧化物的合金元素，可提高合金的抗氧化性。1000℃下某些氧化物电导率见表6-9，可知，1000℃下 Al_2O_3、SiO_2、Cr_2O_3 的电导率比 FeO 的低得多，因此，Al、Si、Cr 是提高钢的耐热性的有效合金成分。

表6-9 1000℃下某些氧化物的电导率

氧化物	FeO	Cr_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
λ/s·cm^{-1}	10^2	10^{-1}	10^{-7}	10^{-6}

(3) $n_e=n_a+n_c$ 时，$n_e(n_a+n_c)$值最大，K 也最大。这说明在氧化膜增长过程中，电子迁移和离子迁移的比例恰当，因而氧化速快。根据氧化膜中电子和离子迁移倾向的大

小，加入适当的合金元素，减少电子或离子的迁移速率，可提高合金的抗氧化性。通常半导体型氧化膜中电子导电比离子导电高 1000 倍。可见，离子迁移是金属氧化的控制因素。

最后还应强调，Wagner 理论是基于氧化膜中存在着浓度梯度和电位梯度，进行扩散和电子迁移而导出的，因此，它对薄膜和极薄膜的氧化膜的生长并不适用。

6.5.5 合金的氧化

1. 合金氧化的特点

合金的氧化与纯金属的氧化存在许多相似之处，但是合金至少含有两个组元，存在两个以上可能氧化的成分，其氧化受更多因素的影响，因而合金氧化的行为和机理更为复杂。合金氧化行为的特殊表现如下。

(1) 组元的选择性氧化。合金中至少有 A 和 B 两个组元，各组元对氧的亲和力有所不同，与氧亲和力大的组元优先氧化。若组元间亲和力相差悬殊，甚至可能形成只含有一种合金组分的氧化膜，即发生组元的选择性氧化，而在基体中该组元则相对贫化。

(2) 相的选择性氧化。当合金中各相由于迁移速率不同，在界面上化学稳定性或相稳定性有显著差异时，则不稳定相优先氧化，造成合金表层组织不均匀性。

(3) 内氧化。如果合金具有一定的氧溶解度，并且氧向合金内部的扩散速率较快，可能引起一种或几种合金元素氧化物的表面下析出，即发生内氧化现象。当合金中较活泼组元浓度超过某一临界值时，则可能生成该组元的氧化膜，即发生由内氧化转变为选择性氧化。

(4) 合金氧化膜的组成和结构有多种可能形式。当合金氧化时，即使在温度和压力一定的条件下，因为自由度可以变化，合金的氧化膜在一层中可能由两个或两个以上的相组成。由于无自由度变化，纯金属氧化膜的状态只取决于温度和压力，即使由多层组成，各层往往只是一个相。

(5) 合金中各种氧化物之间相互作用可能生成氧化物的固溶体或复合氧化物，形成不同的组成关系。如膜的组成可以是单一的化合物，氧化物间也可能发生固相反应形成尖晶石结构的复杂氧化物。

2. 合金氧化的类型

现以二元合金为例，分析合金可能的氧化形式。设 AB 为二元合金，A 为基体金属，B 为少量的添加合金元素，其氧化的可能形式有下列几种不同的情况。

(1)只有一种组分氧化。这种情况通常发生在合金二组元对氧的亲和力相差很大时，发生选择性氧化。依据二组元与氧亲和力的强弱，其又可以分为两种情况。

① 合金元素 B 氧化，基体金属 A 不氧化。当基体金属和氧亲和力较小，氧在其中有一定的溶解度，而添加组分和氧的亲和力较大，这两种金属组成的合金氧化时，将发生这种情况。如果合金元素 B 向外扩散的速率很快，则在合金表面上生成 BO 氧化膜(图 6.13(a))。

即使在氧化初期，合金表面上生成了氧化物 AO，但由于 B 组分与氧亲和力大，向外扩散的速率很快，将发生置换反应($AO+B \rightarrow A+BO$)，而转变为 BO 氧化膜。这就是选择性氧化。如果氧向合金内部扩散速率很快，则 B 组元的氧化将发生在合金内部，生成 BO 氧化物颗粒(图 6.13(b))，它们分散在合金内部，叫内氧化。在 Cu 与 Si、Bi、Mn、Ni、Ti 等组成的合金中，都可以发现内氧化现象。这一现象可被应用于制造弥散强化合金。

② 合金基体金属 A 氧化，合金元素 B 不氧化。在这种情况下，合金的氧化在形态上

有两种：一种是在氧化物AO膜内混有合金组分B(图6.14(a))；另一种是在邻近AO膜层的区域，B组分含量比正常的高，即B组分在合金表层中发生了富集现象(图6.14(b))。产生这两种情况的机制尚不清楚，一般认为与反应速率有关。

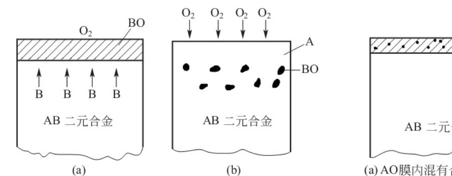
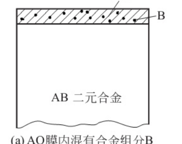


图 6.13 AB二元合金表层只有合金元素B氧化生成的氧化物



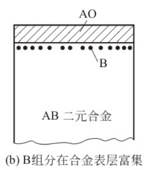


图 6.14 只有合金基体金属A发生氧化生成的氧化膜示意

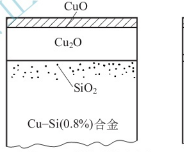
(2) 合金的两组分同时氧化。当AB合金的二组元对氧的亲和力相差不大，且环境中的氧压比两组分氧化物的分解压都大时，合金两组分可同时氧化。按照其作用机制，可发生下列3种情况。

① 两种氧化物互不溶解。这时合金表面通常只形成基体组分A的氧化物。

在氧化初期，生成了AO和BO两相混合物的氧化膜，但由于A的量占绝对多数。因此氧化膜几乎都是AO。根据互不溶解的条件，B不向AO层中迁移，在以后的氧化中，由于A向外扩散，AO逐渐长大，生成净AO的氧化膜。B在邻近氧化膜的合金中富集，形成内层BO氧化膜。结果形成混合氧化膜。实际上，组分A通过AO层扩散成长，而组分B则通过BO层扩散生长。

以Cu-Si合金的氧化为例，在CuO、Cu_2O层下生成了SiO_2分散的内氧化层(图6.15(a))。如果合金中含Si最多，可生成SiO_2层(图6.15(b))。

② 两种氧化物生成固溶体。最典型的例子是Ni-Co合金的氧化(图6.16(a))，其中一部分Ni被Co置换，生成具有NiO结构的氧化膜。



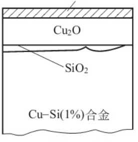


图 6.15 Cu-Si合金在700℃以上空气中氧化的示意

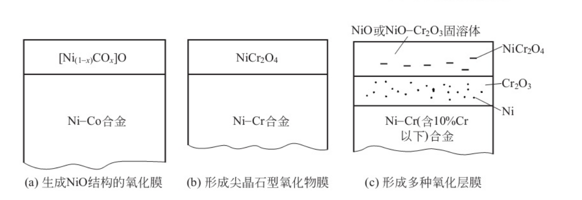


图 6.16 Ni-Co、Ni-Cr合金的氧化示意

③ 两种氧化物生成化合物。对于单相固溶体或单相金属间化合物型的合金，若 A、B 两组分与氧的亲和力相差不大，而且其分布状态有助于尖晶石复杂分子的形成时，便可形成尖晶石型氧化物膜(图 6.16(b))；但如果合金组分恰好不等于化合物的组成比时，将形成多种氧化膜层(图 6.16(c))。

3. 提高合金抗氧化的可能途径

耐氧化金属可分成两类，一类是贵金属，如 Au、Pt、Ag 等，因本身难以氧化，热力学稳定性很高，抗氧化性好，但价格昂贵导致使用不广泛；另一类是与氧亲和力强，生成致密的保护性氧化膜的金属，如 Al、Cr、耐热合金等。实际工程上多利用第二类耐氧化金属的性质，通过合金化提高钢和其他合金的抗氧化性能。为了提高钢的抗高温氧化、热腐蚀性能，一般采用合金化的途径。用合金化改善金属的抗氧化性的途径大致有以下 4 种方法，这也是抗高温腐蚀合金化应遵循的基本原则。

(1) 减少氧化膜的晶格缺陷浓度，降低离子的扩散速度。根据氧化物晶格类型，加入不同的合金元素，控制氧化膜中的晶格缺陷，增强合金的抗氧化性。

① 对于 n 型半导体，以 ZnO 为例。向基体金属中添加高价金属元素，如 Al，可提高抗氧化性。因为这类氧化膜的生长速度受膜中间隙锌离子的扩散控制。当 Zn 中加入 Al 后，生成的氧化膜中也含有少量的 Al_2O_3，即有少量的 Al^{3+} 取代了晶格中的 Zn^{2+}。由于氧化膜整体保持电中性，则以 1 个 Al^{3+} 取代 1 个 Zn^{2+} 就会增加 1 个间隙电子(图 6.17)。图中 3 个 Al^{3+} 取代 3 个 Zn^{2+}，结果增加了 1 个间隙电子，而间隙锌离子减少为 1 个。说明高价原子加入，n 型半导体氧化膜中的间隙电子增多，电导率增大，而间隙金属离子的浓度减少，从而降低氧化速度。

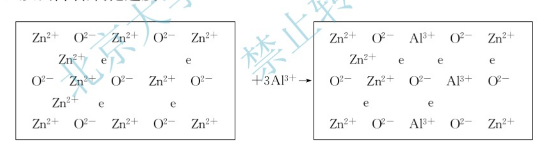


图 6.17 Al^{3+} 加入对 ZnOn 型半导体氧化膜晶格缺陷的影响

② 对于 p 型半导体，如 NiO，若加入低价金属离子，如 Li^{+}，会导致 NiO 中镍离子空位减少，由于 p 型半导体氧化膜的生长速度受离子空位扩散速度的控制，因此，随镍离子空位数减少，NiO 的生长速度随之降低，从而提高其抗高温氧化性。

此外，当氧化膜的晶体结构为离子导体时(如 AgBr)，加入高原子价金属(如 Cd)，可提高其抗氧化性。上述 3 条规律称为控制合金氧化的原子价规律，也称为哈菲(Hauffe)原子价规律。它是在大量实验的基础上提出来的，适用条件是基体金属的氧化物和合金元素的氧化物能互相固溶，且在氧化物的固溶极限以下，氧化反应只受扩散控制的情况。

(2) 通过选择性氧化生成优异的保护膜。通过在钢中加入与氧的亲和力比 Fe 大的合金元素(如 Cr、Al、Si)，优先发生选择性氧化，形成的氧化膜薄而致密具有保护性，阻碍氧化继续进行，从而提高了钢的抗氧化性。但是这种合金元素加入量必须适中，使之能形成只有该种合金元素构成的氧化物膜，只有这样，才可充分显示出合金化元素的抗氧化作用。

为了达到选择性氧化，必须具备以下几个条件。

① 加入的合金化元素和氧的亲和力必须大于基体金属与氧的亲和力；

② 合金元素比基体金属的离子半径小，易于向表面扩散，并形成连续致密的保护膜；

③ 在极易产生扩散的温度下加热。

因此，合金化元素的离子半径越小，与基体金属的离子半径的差值越大，即使加入少量的合金化元素，就可发生选择性氧化。一些合金中产生选择性氧化所需合金元素的量见表6-10。可以看出，在钢中含Cr量达18%以上，或含Al达10%以上时，由于氧化分别生成了完整的Cr_2O_3或Al_2O_3膜，从而提高了钢的抗氧化能力。在Fe-Si合金中，当含Si量达到8.55%，1000℃下加热时，在极薄的Fe_2O_3膜上能生成白色的SiO_2膜，也有很好的抗氧化性能。但是，钢中含Al量大于10%时，含铝量愈高，其抗氧化的温度愈高，但其由于析出硬脆相，脆性增加、力学性能下降且难以加工。因此，如何使合金元素在较低的浓度下发生选择性氧化一直是高温氧化研究工作的重点。

表6-10 一些合金产生选择性氧化所需合金化组元的含量

合金	产生选择性氧化所需合金元素的量	产生选择性氧化的温度/℃	选择性氧化生成的氧化物
铬钢	>18%Cr	1100	Cr_2O_3
铝钢	>10%Al	1100	Al_2O_3
黄铜	>20%Zn	>400	ZnO
铝青铜	>2.5%Al	—	Al_2O_3
铜-铍合金	>1%Be	赤热	BeO
铝-铍合金	0.2%Be	630	BeO
铝-铍合金	3%Be	500	BeO
铝-镁合金	0.03%Mg	650～660	MgO
铝-镁合金	0.1%Mg	620	MgO
铝-镁合金	1.4%Mg	400	MgO

(3) 生成尖晶石结构的氧化膜。利用加入合金元素，形成稳定的尖晶石型氧化物新相，从而降低离子扩散速度，增加其抗氧化性。

例如，Ni-Cr合金中，当Cr含量大于10%，由于形成稳定的尖晶石型$NiO \cdot Cr_2O_3$氧化物，使Ni-Cr合金氧化速度下降。对于Fe-Cr合金来说，氧化时形成尖晶石型的$FeO \cdot Cr_2O_3$氧化物，显示出优异的抗氧化性能。

为增加抗氧化性能，对尖晶石型氧化膜的要求是：

① 尖晶石型氧化膜的熔点要高；

② 蒸汽压要低；

③ 其中的离子扩散速度要小。

由于Al_2O_3比Cr_2O_3的蒸汽压低，且扩散速度小，故在Fe中单独加入Al，或在Fe中加入Cr和Al，对抗高温氧化都是有效的。

(4) 增强氧化膜与基体的附着力。提高氧化膜与基体金属表面的粘附力是增强合金抗氧化能力的重要措施。

研究表明，在耐热钢及耐热合金中加入稀土元素能显著地提高其抗氧化能力。例如在Fe-Cr-Al合金中加入微量稀土元素Ce、La、Y等能显著地提高膜的致密性、可塑性，

减小热膨胀系数以及提高氧化膜与金属的结合强度，从而改善合金的抗氧化性，提高使用温度及寿命。其主要原因是加入微量稀土元素后，增强了氧化膜与基体金属的结合能力，使氧化膜不易被破坏脱落。具体来讲，这些微量元素，可能起到以下几种作用。

① 加入这些微量稀土元素，可使外层的 Cr_2O_3 膜成为保护性更好的膜。可能由于它们的原子半径较大，堵塞了氧化膜的空穴，抑制了离子的扩散。

② 能使局部氧化膜在合金与氧化膜间沿晶界树枝状地深入到合金内部，起"钉扎"作用，防止氧化膜剥落。

③ 在 Cr_2O_3 和尖晶石型氧化物间发生分裂而形成均匀体系时，稀土元素的存在能使膜成为均匀的混合单一层，而变成保护性膜。

④ 降低形成 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 的临界铝或铬含量。

⑤ 细化晶粒。

虽然对稀土作用机理有大量的研究，但对稀土的活性元素效应至今还没有统一的观点。

关于其他类型的高温腐蚀如高温硫化、金属在 O－S 体系中的腐蚀、金属的热腐蚀、金属的碳化以及陶瓷材料的高温腐蚀可参见相关文献。

6.6 材料在其他环境中的腐蚀概述

工程材料在各种环境介质作用下发生的腐蚀是材料破坏失效的主要形式之一，遍及国民经济和国防建设的各个领域。在相关行业中的腐蚀与防护，如化学工业、石油化学工业、石油采输工业、煤炭工业、火电工业、海洋开发工业、航空航天工业、舰船工业、汽车工业、电子和微电子装备工业、冶金工业、钢铁运输工业、建筑行业、核工业等的腐蚀与防护，经过各条战线上科技工作者的不懈努力，取得了丰富的研究成果，感兴趣的读者可参阅本书所附参考文献［7］、［18］、［27］、［49］、［50］、［57］。限于篇幅，本节主要概述在工业介质(工业水和酸、碱、盐介质)中金属的腐蚀和人体环境中植入材料的腐蚀问题。

6.6.1 工业水腐蚀

工业水包括生产用水及生产后所产生的经处理后可继续使用的工业废水。工业水按其用途可分为冷却水、锅炉用水及其他工业用水。在工业生产过程中，水具有十分重要的作用，没有水就没有工业的发展。许多工业产品都是以水作为介质和原料的，很多工艺流程没有水是无法进行的。在工业生产中，水要和各种不同的金属材料接触，由于水的分子结构具有很强的极性，许多盐类和气体存在于其中，使之变成带腐蚀性的电解质，当与金属材料相接触时，可能腐蚀金属，其破坏形式和程度取决于金属和水所组成的系统特性。

在全世界的用水量中，工业水所占的比例约为60％～80％，工业水对金属设备的腐蚀是极其普遍的现象。

1. 冷却水腐蚀

工业冷却水在各国工业用水量中占最大份额，腐蚀和污垢是两个主要运行障碍。腐蚀

产物会形成污垢，污垢又导致腐蚀，二者密切相关，又相互影响作用。淡水和海水均可作为冷却水，材料在冷却水中的腐蚀属于电化学腐蚀。冷却水的腐蚀特征总是和冷却系统中所使用的水介质特点及材料的特性相联系的。如在冷却水中常用的黄铜冷凝器，其可能出现的腐蚀形态有：均匀腐蚀、选择性腐蚀(脱锌腐蚀)、冲蚀、缝隙腐蚀(沉积物下腐蚀)、点腐蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀断裂和腐蚀疲劳及氨腐蚀等。影响材料在冷却水中腐蚀的主要因素有：溶解氧、水的硬度、水中的金属离子和阴离子及其浓度、水的 pH 和水的流速等。

控制冷却水腐蚀应从控制水质、控制水中的沉积物及微生物腐蚀的控制 3 个方面加以考虑。

2. 高温高压水的腐蚀

高压锅炉、水冷却型原子能反应堆等均使用纯度较高的水作为原水，在约 300℃的高温下蒸发，产生的水蒸气可过热至 600℃以上。为提高热效率，这些装置的工作压力越来越大，甚至高达 30MPa 以上。

材料在完全纯净的高温高压水中腐蚀并不严重，但工业用的高温水中多少会含有氧、盐类等杂质，其腐蚀性明显加剧。很多在低温工业水中耐蚀的材料，在高温高压水中会迅速被腐蚀破坏。

影响高温高压水腐蚀的因素主要有高温水中溶氧量、pH、过热、CO_2 含量等。其中产生过热的原因主要有以下两个方面。

(1) 在如蒸发管的传热面上，由于水在表面沸腾并伴随有大量蒸气泡产生，金属表面附有蒸气泡后，热传导性变差，易于造成局部过热。当气泡逸出，因溶液流入又会使该处温度下降，气泡的急剧生成与破坏，使金属表面处于温度的急剧交变状态，金属表面的氧化膜层由此受到破坏、腐蚀加速。

(2) 垢层或腐蚀产物层附着于金属表面使传热恶化，管壁温度上升，甚至发生管道爆破事故。

局部过热会使水中的盐、碱浓缩，引起碱腐蚀。在锅炉等以高温高压水作为工作介质的受热装置中，通常加入氢氧化钠等碱性物质来调节水的 pH。一般情况下，含有少量 NaOH 的锅炉水对于钢铁的腐蚀性是很小的，但是在某些局部地区(如在锅炉的缝隙处，腐蚀产物或沉积物层的下面及表面沸腾等局部过热处)，由于反复的蒸发和凝聚作用，NaOH 被局部浓缩，该处的金属在浓碱溶液的作用下，迅速被腐蚀。

此外，材料在高温高压水中还会发生应力腐蚀断裂(碱脆)和氢腐蚀等应力腐蚀形态。

控制高温高压水腐蚀的主要途径有：选用合适的耐蚀材料、严格控制水质、改进设备制造工艺、避免引起金属过热的超负荷运行、对锅炉进行定期的排污清洗等。

6.6.2 酸、碱、盐介质中的腐蚀

1. 金属在酸溶液中的腐蚀特点

酸是一类能在水溶液中进行电离，并有 H_3O^+ 离子(单独的 H^+ 在水溶液中是不存在的，它与一个水分子结合生成 H_3O^+ 离子，为简便起见，一般可用 H^+ 代表 H_3O^+)生成的化合物的总称，如盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、醋酸等。

在酸溶液环境中，对介质腐蚀性的主要影响因素是 pH、氧化性(或还原性)以及阴离

子的种类，其他还有酸的浓度、温度、气相封闭状态等影响因素。

从热力学来看，金属在酸溶液中的腐蚀在很大程度上依赖于氢离子浓度。一般认为氢离子浓度上升时，由于氢离子的放电，阴极反应速度加快，或由于溶液的酸度增加，金属表面膜的溶解度上升，因而使金属的腐蚀速率增加。另外，溶液的氧化还原性也影响金属的腐蚀。由氧化剂还原所产生的阴极去极化反应会促进腐蚀，但在另一些情况下，由于发生钝化而抑制了腐蚀。例如，硝酸是氮的最高氧化态化合物，具有强烈的氧化作用，是一种典型的氧化性酸。在一定浓度范围内，当氧化性酸浓度增加时，加速了氧化剂的阴极还原过程，因而腐蚀加速。但是当氧化性酸浓度超过某一临界值时，使金属进入钝态，反而抑制了腐蚀。因此，酸溶液的腐蚀性一方面与酸的强弱，即氢离子的浓度有关，同时也依赖于酸的阴离子氧化性程度。

有机酸是弱酸，对金属的腐蚀性不像无机酸那样强，但除了这些酸中最弱的外，对金属也有一定的腐蚀性，若存在氧化剂，腐蚀速率会较明显增加。

2. 金属在碱溶液中的腐蚀特点

碱溶液一般比酸溶液对金属的腐蚀性小，主要有以下两方面原因。

(1) 在碱溶液中，金属表面易生成难溶的氢氧化物或氧化物，对金属有保护作用，使腐蚀减缓。

(2) 在碱溶液中，氧电极电位与氢电极电位要比在酸介质中的电位负，因此，与金属阳极溶解反应的平衡电位之间的电位差要比酸介质中的小，即腐蚀电池“推动力”要小一些，腐蚀速率相应会小一些。

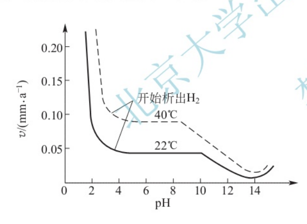


图 6.18　铁的腐蚀速率与溶液的 pH 的关系

常温下，碳钢和铸铁在碱中是十分稳定的，因此在制碱工业中常用的材料是碳钢和铸铁。铁的腐蚀速率与溶液的 pH 的关系如图 6.18 所示。可知，pH＝4～9，腐蚀速率基本不改变，pH＝9～14，腐蚀速率很低，当 pH＝14 时，铁几乎不腐蚀，此时铁完全钝化。当 pH＞14，铁发生过钝化腐蚀，氢氧化铁转变为可溶性的铁酸钠。在室温时，这种腐蚀速率是不大的，但在相当高的温度和浓度下，腐蚀加剧。碱浓缩罐中的腐蚀及锅炉中的碱腐蚀就是此类实例。

在热碱中，受拉伸应力的碳钢会发生应力腐蚀断裂，称为“碱脆”。碱脆与温度和浓度有关，浓度高的碱能在较低的温度下发生碱脆。

3. 金属在盐类水溶液中的腐蚀原因

水溶液中的盐类对金属腐蚀过程的影响往往是比较复杂的，一般认为影响腐蚀的原因有：

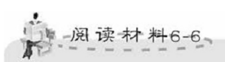
(1) 某些盐类水解后使溶液 pH 发生变化。

(2) 有些盐类具有某种程度的氧化还原性。

(3) 某些盐类的阴阳离子对腐蚀过程有特殊作用。

(4) 盐溶于水使溶液电导率增大。

在很多场合下腐蚀往往是两个以上的原因的联合作用。



汽车腐蚀与防护

在汽车发展中，各国追求的目标之一是延长汽车服役寿命。一般造成汽车损坏的因素有三个：腐蚀、磨损、意外事故。其中以腐蚀损坏最为普遍和严重。

汽车腐蚀宏观上主要分为两大类，即全面腐蚀和穿孔腐蚀。路上的沙子等打在汽车的外表面，引起涂层脱落，导致汽车材料生锈，则引起全面腐蚀。而穿孔腐蚀主要起源于汽车不同部件的连接处，如孔槽部位，进入的水分很难立即挥发，长时间维持较高的湿度和盐度，形成腐蚀性较强的环境，最终导致汽车主体材料的穿孔破坏。一般说来，穿孔腐蚀比全面腐蚀破坏的程度更大。另外，还存在其他类型的局部腐蚀破坏形式，如缝隙腐蚀、电偶腐蚀、晶间腐蚀、垢下腐蚀、应力腐蚀和腐蚀疲劳等。不同的车型，腐蚀情况不同，即使同一车型，不同部位腐蚀情况也不尽相同。

影响汽车腐蚀的因素主要是大气环境，空气中的相对湿度、SO_2、Cl^-和灰尘，以及寒冷地区防冻冰盐。

常见的防止汽车腐蚀的措施主要包括以下几点。

(1) 采用防腐蚀设计：如避免袋装结构和滞留；所有部件连接采用封闭设计；使用双面镀锌钢板代替单面镀锌钢板；增加镀锌层的厚度等。

(2) 采用耐蚀性优良的材料。至今，国内外应用较广的耐蚀材料有塑料、铝、不锈钢、各类涂镀层钢板。

(3) 采用优质涂料以及先进的涂覆工艺。

(4) 加强日常保养维修。例如汽车最好入库、及时清洗等。

桥梁的腐蚀与防护

随着我国基础设施建设步伐的加快，我国桥梁的建设取得了飞速的发展。因桥梁几乎都建在江河湖海之上或中心城市之中，所以桥梁承受着交变载荷和SO_2、雨水、凝露、海水甚至台风等多种复杂因素的作用，将可能对桥梁产生严重的破坏，甚至导致灾难性事故的发生。在欧洲、日本和美国有50万座桥梁每年的维修费用估计达4.5亿美元。英国现有桥梁中的35%～40%必须修复，每年费用达数亿英镑。现代化的桥梁建设，主要有斜拉桥、悬索桥、拱桥、钢构桥等建造形式。

桥梁腐蚀根据介质分类有大气腐蚀、水腐蚀和土壤腐蚀。根据桥梁的结构分钢结构腐蚀，如均匀腐蚀、点蚀、缝隙腐蚀、电偶腐蚀、氢脆、应力腐蚀和腐蚀疲劳，以及混凝土腐蚀，如物理和化学破坏、微生物的腐蚀等。

影响桥梁腐蚀的因素主要有大气中的污染物、相对湿度、温度、表面状态、水的类型、土壤电阻率、含氧量、含水量、盐分、pH、微生物类型和杂散电流等。

常见的防护措施有：涂料保护；在钢铁等金属表面上喷涂、喷镀金属铝和锌；阴极保护，主要应用于近海和北方混凝土桥梁保护；使用复合材料；声发射监测；联合保护。

资料来源：曾荣昌. 材料的腐蚀与防护. 北京：化学工业出版社，2006.

6.6.3 人体环境中植入生物医学材料的腐蚀

生物医学材料是一类具有特殊性能、特种功能，用于人体器官、外科修复、理疗康复、诊断、检查、治疗疾患等医疗、保健领域，而对人体组织、血液不致产生不良影响的材料，是材料科学的重要分支之一。生物医学材料研制和使用的宗旨在于替代和修复生物人体器官和组织，实现其生理机能。

生物医学材料必须具备生物相容性。评价材料的生物相容性一般有两个指标，一个是宿主反应，另一个是材料反应。宿主反应是指将材料植入生物体后，材料本身对生物活体的作用；材料反应是将材料应用于生物体中，生物活体环境对材料的各种作用，包括材料在生物环境中被腐蚀、吸收、降解、磨损、膨胀和浸析等失效作用。腐蚀主要是体液对材料的化学侵蚀作用，特别是对于金属植入体有较大的影响。

1. 对人体植入材料的要求

作为植入人体的生物医用材料，必须符合“医用级”标准，一般包括以下几个方面。

(1) 生物相容性良好。即必须是最小的生物学反应，无不良刺激，无毒害，不引起毒性反应、免疫反应，或干扰免疫机能。无变态或过敏，不致癌，不致畸，无炎性反应，不引起感染，不被排斥。植入后，需较长期存在，能有助于愈合和附着。

(2) 足够的能适应应力的力学性能。首先要有足够的强度和韧性，能承受人体某部位机械作用力，不因生理环境而降低强度；其次，耐磨性好，表面光洁度根据具体情况确定等。

(3) 耐腐蚀能力良好。材料发生腐蚀不仅降低或破坏力学性能，导致断裂，还产生腐蚀产物，对人体有刺激性和毒性。

2. 人体植入生物医学材料的种类

人体植入生物医学材料可以按照来源、性质、替代对象、与人体接触程度等进行分类。按照材料的性质可以分为金属材料、无机非金属材料、高分子材料。

(1) 生物功能陶瓷，包括生物玻璃及玻璃陶瓷、羟基磷灰石、复合陶瓷及薄膜和氧化铝及其他生物陶瓷。

生物玻璃及玻璃陶瓷材料的代表成分是：24.5%的 Na_2O、24.5%的 CaO、45%的 SiO_2 和 6%的 P_2O_5。作为在生物体内由分解、吸收、反应、析出等与骨骼化学结合的生物体用材料，含磷酸钙的生物玻璃是具有析出骨或牙成分的更适合的活性材料。

羟基磷灰石(HA)材料的分子式为 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$，其中 Ca/P 为 1.67∶1，与人骨一致。羟基磷灰石活性生物陶瓷材料生物相容性十分优异，但力学性能较差、较脆。

复合生物陶瓷如镁铝尖晶石增强羟基磷灰石、氧化锆增强生物活性玻璃陶瓷(BGC)、压电陶瓷与 HA 复合新型植入材料等。锆陶瓷薄膜物理学性质优于其他陶瓷材料，生物相容和组织相容性好，作为一种新的人工牙根种植材料备受重视。此外，等离子喷涂生物陶瓷涂层已广泛用于人工半骨盆、肘关节、膝关节等，临床实验证明疗效良好。

氧化铝陶瓷是常用的传统生物材料，自 1971 年 Boutin 和 Griss 使用氧化铝骨头，臼和金属柄组合成人工股关节以后，多晶氧化铝陶瓷作为生物材料在整形骨科中得到广泛应用。氧化铝陶瓷可用作人工关节(如膝关节、足关节、肘关节、肩关节)、人工骨(能负重的骨杆、椎体，修补移植海绵骨的充填材料等)，也可用作人工齿根材料等。多孔质氧化铝作为人工骨材料，与组织生物相容性好，而且骨组织长入有利于增加植入材料与硬组织

间的结合能力。

（2）生物聚合物材料。用于生物医学的聚合物材料品种很多，已获得实际应用的材料近百种，制品达2000余种。可以说，几乎所有人工器官中都用到了生物聚合物材料。作为生物医用材料的高分子及其复合材料统称为生物聚合物材料，又称医用高分子材料，可人工合成，也可来自天然产物。按生物聚合物材料性质可分为非降解型和可生物降解型。

非降解型生物聚合物包括聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸酯、芳香酸酯、聚硅氧烷、聚甲醛等，要求在生物环境中能长期保持稳定，不发生降解、交联或物理磨损等，并具有良好的物理、力学性能。虽然不存在绝对稳定的聚合物，但是要求其本身和降解产物不对机体产生明显的毒副作用，同时材料不致发生灾难性的破坏，主要用于人体软、硬组织修复体，人工器官，人造血管，粘接剂和管腔制品等的制造。

可生物降解型生物聚合物包括胶原、线性脂肪族聚酯、甲壳素、纤维素、聚氨基酸和聚乙烯醇等，可在生物环境作用下发生结构破坏和性能退变，要求降解产物能通过正常新陈代谢或被机体吸收利用或排出体外，主要用于药物释放和送达载体及非永久性植入装置。

（3）生物医用金属材料，用作生物医用材料的金属或合金，又称外科用金属材料或医用金属材料，是一类生物惰性材料。

生物医用金属材料是人类最早利用的生物医用材料之一，其应用可以追溯到公元前400—300年，那时的斐尼基就已将金属丝用于修复牙缺失。1546年纯金薄片被用于修复缺损的颅骨。直到1880年成功地利用贵金属银对病人的膝盖骨进行缝合，1896年利用镀镍钢螺钉进行骨折治疗后，才开始了对金属医用材料的系统研究。20世纪30年代，随着钴铬合金、不锈钢和钛及其合金的相继开发成功并在齿科和骨科中得到广泛的应用，奠定了金属医用材料在生物医用材料中的重要地位。20世纪70年代，Ni-Ti形状记忆合金在临床医学中的成功应用以及金属表面生物医用涂层材料的发展，使生物医用金属材料得到了极大的发展，成为当今整形外科等临床医学中不可缺少的材料。

生物医用金属材料具有高机械强度和抗疲劳性能，是临床应用最广泛的承力植入材料。医用金属材料除应具有良好的力学性能及相关的物理性质外，还必须具有优良的抗生理腐蚀性和组织相容性。已应用于临床的医用金属材料主要有不锈钢、钴基合金和钛基合金3大类(表6-11)，此外还有形状记忆合金和贵金属等。医用金属材料主要用于骨和牙等硬组织修复和替换，心血管和软组织修复以及人工器官制造中的结构元件(表6-12)。医用金属材料应用中的主要问题是由于生理环境的腐蚀而造成的金属离子向周围组织扩散及植入材料自身性质的退变，前者可能导致毒副作用，后者导致植入失效。

表6-11 几种常用生物医用金属材料的力学性能

金属	弹性模量/GPa	屈服强度/MPa	疲劳极限/MPa	伸长率(%)	维氏硬度
316不锈钢	200	240～300	260～280	35～65	170～200
316L不锈钢	200	200～250	260～280	50～60	170～200
铸钴合金	200	450	316	8	300
锻钴合金	230	380～1050	24～483	8～60	265～450
纯钛	110	345～485	310	15～18	240
Ti-Ni合金	48	>230	—	>20	—
Ti_6Al_4V	124	830	551	10～11	360

表 6-12　几种医用金属材料的性能及应用

材料类别	合金	性能	主要应用
不锈钢	316L 317	易加工，价格低，耐蚀性和生物适应性差	人体髋关节假体、针、钉、螺钉、齿冠、三棱钉，医疗仪器和手术器械
钴基合金	Co-Cr-Mo Haynes21 Haynes25	耐腐蚀，生物相容性较好，硬度大，加工困难	人体髋关节、膝关节、肘关节、手关节
钛及钛合金	工业纯钛 Ti_6Al_4V	生物相容性、耐腐蚀性良好，抗疲劳性高，耐磨性差，强度低	人工牙根、人工下颌骨、颅骨修复网支撑、心脏瓣膜支架、脑动脉瘤止血夹
钛镍形状记忆合金	54%～56% Ni-Ti	独特的形状记忆状态，良好的生物相容性和生物力学性能	口腔整矫弓丝、人工关节材料、血管栓赛器、血栓过滤器、血管扩张支架
钽及合金	Ta-Nb-Zr	耐腐蚀，与生物体亲和性好	人工骨、矫形器件、缝线

金属、无机非金属和聚合物生物医用材料的一些主要特性比较见表 6-13。

表 6-13　3 种医用生物材料的比较

特性	金属材料	聚合物材料	无机非金属材料	
			生物惰性	生物活性
成分	与骨不同	与骨不同	与骨不同	与骨相似
和骨组织结合	不	不	不	结合
毒性	溶解离子有毒	溶解增塑剂有毒	一般没有	一般没有
破坏方式	一般不断裂	难断裂	破断	破断
破坏强度	大(一般无问题)	—	中等	一般较低(必须提高)
弹性模量	大	小	大	中
柔软性、延伸性	有	有	无	无
抗腐蚀性	较差	良好	良好	良好
透过性	无	有	无	无
加工性	良好	良好	—	较难
生物相容性	—	—	良好	良好
溶解性	很小	很小	很小	较小

3. 生物医学材料的腐蚀和溶解

对于聚合物生物医学材料和生物陶瓷而言，一般腐蚀不显著，但也存在着问题，对其腐蚀的机理尚不是很清楚。生物医用金属材料在机体内的重要反应是腐蚀和溶解，这里重点讨论生物医用金属材料在人体生理环境下的腐蚀问题。

人体内部是一个复杂的腐蚀环境。细胞外液，包括血浆、细胞间隙液、淋巴液和脑脊液等统称为体液。体液(生理液)是质量分数约为 1%的 NaCl、少量其他盐类及有机化合物的充气(富含氧气和二氧化碳)溶液，此外还含有脂肪酸、尿素和脲酸等各种有机物，温度约为 37℃，其腐蚀性与温暖的充气海水相似。人体体液是典型的电解质溶液。

国内外对植入人体金属材料耐蚀性的研究，根据腐蚀环境可分为人体或动物体内试验和体外试验两种。常用的人工体液有生理盐水、Hanks 溶液、Ringers 溶液等。

生物医用金属材料的腐蚀属于氧去极化腐蚀。

其阴极过程

$$O_2+2H_2O+4e \rightarrow 4OH^- \quad (\text{体液呈中性}) \tag{6-48}$$

$$O_2+4H^+ +4e \rightarrow 2H_2O \quad (\text{体液呈弱酸性}) \tag{6-49}$$

阳极过程

$$Me \rightarrow Me^{n+} + ne \tag{6-50}$$

微电池的阳极反应是金属失掉电子的溶解反应。金属材料在人体生理环境下的腐蚀主要有8种类型。

(1) 均匀腐蚀。均匀腐蚀的化学或电化学反应全部在暴露表面上或在大部分表面上均匀进行，其进入人体环境中的金属离子总量较大，影响到材料的生物相容性。但由于一般使用的生物医用金属材料腐蚀速率极低，均匀的全面腐蚀并不严重。

(2) 点腐蚀。点腐蚀发生在金属表面某个局部，通常局限于金属表面上点或孔穴等小面积上。在金属表面出现了微电池作用，而作为阳极部位的金属要受到严重的腐蚀。临床资料证实，医用不锈钢发生点蚀的可能性较大。

(3) 电偶腐蚀。电偶腐蚀是发生在两个具有不同电极电位的金属电偶上的腐蚀。例如，两异种金属相接触并浸在血清或组织液中，就会引发电偶腐蚀。电偶腐蚀多见于两种以上材料制成的组合植入器件，甚至在加工零件过程中引入的其他工具的微粒屑，以及为病人手术所必须使用的外科器械引入的微粒屑，都可能引发电偶腐蚀。因此，临床上建议使用单一的材料制作植入器件以及相应的手术器械、工具。

(4) 缝隙腐蚀。由于环境中化学成分的浓度分布不均匀引起的腐蚀，如接骨板和骨螺钉的缝隙处氧或其他氧化剂补充困难而引起氧浓差电池。对于易钝化金属或合金，由于狭缝中含氧不足，材料因表面氧化物溶解而转为活化态，故钝化材料如不锈钢植入器件对缝隙腐蚀更为敏感。

(5) 晶间腐蚀。许多合金都有晶间腐蚀的倾向，在实际使用中不锈钢的晶间腐蚀问题比较突出。由于晶界的破坏，金属材料固有的强度与塑性突然消失，造成严重的断裂事故。一般可通过减少碳、硫、磷等杂质含量等手段来减小合金晶间腐蚀倾向。

(6) 磨蚀。植入器件之间切向反复的相对滑动所造成的表面磨损和腐蚀环境作用所造成的腐蚀。钛及钛合金等活性金属，其耐蚀性依赖于表面的氧化膜，一旦表面膜破坏又不能立即生成新的氧化膜，将产生严重的腐蚀。钛金属硬度低，耐磨性能差，因而在磨损和体液的共同作用下，比不锈钢和钴合金更容易遭受磨蚀破坏。

(7) 腐蚀疲劳。材料在腐蚀介质中承受某些应力的循环作用所产生的腐蚀加剧。人体下肢所用的植入器件，特别是骨关节植入器件，耐腐蚀疲劳性能是至关重要的。由于腐蚀疲劳裂纹总是从植入器件表面发生，所以对植入器件进行喷丸处理可以提高疲劳寿命。

(8) 应力腐蚀断裂。在应力和腐蚀介质共同作用下，在裂纹尖端处可发生力学和电化学综合作用，导致裂纹迅速扩展而造成植入器件断裂失效。钛合金和不锈钢对应力腐蚀断裂敏感，而钴基合金对应力腐蚀断裂不敏感。

在设计和加工金属医用植入器件时，一方面必须考虑上述腐蚀可能造成的失效，从材料成分的准确性、均匀性、杂质元素的含量以及冶炼铸造后材料的微观组织的调整(包括热加工和热处理)等诸方面对材料的质量加以控制。另一方面由于腐蚀与材料表面和环境有关，还必须重视改善材料的表面质量，避免制品在形状、力学设计及材料配位上出现

不当。

4. 生物医学材料腐蚀的控制措施

生物医学材料腐蚀的控制措施如下：

(1) 开发和研制新型生物医用材料，如新的合金材料。

(2) 生物医用金属材料的表面改性。合金表面合金化或氮化处理以及在植入金属表面等离子喷涂生物陶瓷材料都是人们广泛采取的表面改性技术。

本章小结

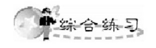
本章主要讨论了材料在不同环境中的腐蚀问题。

自然环境包括大气、海水、土壤等。绝大多数工程设施和机电设备均是在自然环境中使用的。材料在大气条件下发生腐蚀的现象称为大气腐蚀，根据材料表面潮湿程度的不同，大气腐蚀可以分为湿大气腐蚀、潮大气腐蚀和干大气腐蚀三大类，大气腐蚀规律符合电化学腐蚀的一般规律。海水腐蚀是材料在海洋环境中遭受腐蚀而失效变质或破坏的现象，其电化学过程特征多为氧去极化的阴极过程。土壤腐蚀是指土壤的不同组分和性质对材料的腐蚀，材料在土壤中的腐蚀，多为氧去极化型电化学腐蚀。凡是同水、土壤或湿润空气相接触的材料，都有遭受微生物腐蚀的可能。

材料的高温腐蚀是材料在高温下与环境中的氧、硫、氮、碳等发生反应导致的变质或破坏的现象。由于材料特别是金属的腐蚀是失去电子的氧化过程，因此金属的高温腐蚀也常常广义地被称之为高温氧化。通常高温氧化的动力学材料和氧化温度不同而呈现不同规律，其中 Wagner 基于氧化膜中存在浓度梯度和电位梯度而进行扩散和电子迁移而导出抛物线规律，从理论上揭示了一定厚度的氧化膜生长机理，意义重大。合金至少含有两个组元和两个以上可能被氧化的成分，所以合金氧化必须考虑更多的影响因素和参数，其氧化机理比纯金属氧化更复杂。

掌握酸、碱、盐介质中的金属腐蚀特点和规律，对延长设备使用寿命和保证正常生产是非常重要的。工业冷却水的腐蚀特征总是和冷却系统中所使用的水介质特点及材料的特性相联系的，材料在完全纯净的高温高压水中腐蚀并不严重，但工业用的高温水中多少会含有氧、盐类等杂质，其腐蚀性明显加剧。

人体植入生物医学材料按照材料的性质可以分为金属材料、无机非金属材料、高分子材料。生物医用金属材料在机体内的重要反应是腐蚀和溶解，金属材料在人体生理环境下的腐蚀主要有 8 种类型。



一、填空题

1. 防止土壤腐蚀可采用__________、__________、__________、__________ 4 种

措施。

2. 按照金属表面电解液膜的存在和状态不同，可以把大气腐蚀分为________、________和________ 3 种类型。

3. 土壤的特性主要包括________、________、________、________、________。

4. 氧浓差电池是指由于不同部位土壤的氧含量的差异导致________部位电位较负成为阳极，________部位电位较正成为阴极的腐蚀电池。

5. 处在砂土中的金属部分由于氧容易渗入，电位高成为________，而埋在密实、潮湿黏土中的金属部分作为________而被腐蚀。

6. 当新旧管线连在一起时，________管线加速腐蚀。

7. 盐浓差电池是指由于土壤介质的含盐量不同而造成的，________部位电极电位较负，成为阳极加速腐蚀。

8. 土壤腐蚀的影响因素主要包括________、________、________、________、________。

9. 按环境介质的状态，可将高温腐蚀分为________、________、________ 3 类。

10. 典型的金属氧化动力学曲线有________、________、________、________、________ 5 种规律。

11. 提高合金抗氧化的可能途径有________、________、________、________。

12. 金属材料在人体生理环境下的腐蚀主要有________、________、________、________、________、________、________、________ 8 种类型。

二、名词解释

大气腐蚀、海水腐蚀、土壤腐蚀、杂散电流腐蚀、边缘效应、微生物腐蚀、人体植入材料(生物医学材料)、高温氧化、热腐蚀、选择性氧化、合金氧化、内氧化、PBR 原理、p 型半导体、n 型半导体

三、计算题

1. 有 0.8A 的杂散电流从埋在地下的直径 60mm，长 1m 的钢管部分流出，求由此电流引起的初始腐蚀速率(以 mm/a 计)。

2. 已知 Mg 的密度为 $1.74g/cm^3$，MgO 的密度为 $3.65g/cm^3$，计算并说明在 Mg 表面上能否形成完整的氧化膜。

四、思考题

1. 试述大气腐蚀的类型及腐蚀机理的电极过程的特点。

2. 试述影响大气腐蚀的主要因素和控制措施。

3. 海水腐蚀的主要特征是什么？影响海水腐蚀的主要因素和控制措施是什么？

4. 微生物腐蚀的特征是什么？如何控制这种腐蚀？

5. 试画出 Wagner 抛物线方程推导的物理模型(无需推导方程)，指出其主要假设及各种离子的运动方向。

6. 什么是杂散电流腐蚀，图示产生杂散电流腐蚀的原因，如何控制这类腐蚀的危害？

7. 试述金属在酸、碱溶液中的腐蚀特点。

8. 控制合金氧化的哈菲原子价规律是什么？

9. 氧化膜产生生长应力的最重要的7种因素是什么？

10. 氧化膜的机械破坏是膜中的内应力达到一定程度时对应力松弛的结果，列举6种这样的机械破坏的类型。

11. 以A-B二元合金为例，A是基体金属，B是添加元素，分析合金高温氧化的不同类型。

12. 在高温(300～500℃)、高压的环境中碳钢会发生何类型的腐蚀破坏？腐蚀过程受哪些因素控制？

13. 对人体植入材料有何要求？

14. 由于油田的污水矿化程度很高，含有泥沙及较大浓度的Cl^-、SO_4^{2-}、H^+及硫酸盐还原菌，发现在污水输送管道的死角处或间歇流动的情况下内管腐蚀严重。试分析可能存在的腐蚀类型和引起腐蚀的原因，提出应采取的控制措施。

五、案例分析题

根据以下案例所提供的资料，试分析：

(1) 钢桥可能发生的腐蚀类型有哪些？

(2) 根据所学的知识，说明对钢结构桥梁应采用哪些防腐措施？

钢桥具有强度高、韧性好、制作方便、施工速度快、适用范围广等一系列优点，已广泛应用于铁路、公路及人行天桥。由于钢桥长期暴露在自然环境中，同时承受着交变载荷，钢结构会受到环境介质的腐蚀，特别是在一些环境质量恶劣的地区，往往会造成钢结构桥梁的严重腐蚀，影响桥梁的结构安全性及使用寿命。因此钢桥的腐蚀与防护问题，历来是桥梁工程领域重要的研究课题之一。

资料来源：程军．钢桥的腐蚀及其防护措施探析．铁道建筑，2008(7).

第7章 材料的耐蚀性

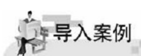
本章知识构架

- 材料的耐蚀性
  - 金属材料的耐蚀性
    - 提高合金耐蚀性的途径
    - 铜及铜合金
    - 耐蚀低合金钢
    - 镍及镍合金
    - 不锈钢
    - 钛及钛合金
    - 铝及铝合金
    - 镁及镁合金
  - 耐蚀高分子材料
    - 塑料
      - 热塑性塑料
      - 热固性塑料
    - 橡胶
      - 天然橡胶
      - 丁苯橡胶
      - 氯丁橡胶
      - 丁腈橡胶
      - 硅橡胶
      - 氟橡胶
    - 涂料
      - 防锈涂料
      - 防腐蚀涂料
    - 聚合物基复合材料
      - 玻璃纤维增强塑料
      - 碳纤维增强塑料
  - 耐蚀无机非金属材料
    - 大然耐蚀硅酸盐材料
      - 花岗岩
      - 石英岩
      - 石棉
    - 铸石
    - 陶瓷
      - 化工陶瓷
      - 高铝陶瓷
      - 氮化硅陶瓷
    - 玻璃
      - 石英玻璃
      - 硼硅酸盐玻璃
      - 低碱无硼玻璃
    - 混凝土



- 掌握提高合金耐蚀性的途径，了解耐蚀合金的分类，理解不锈钢耐蚀合金化原理。
- 理解耐蚀高分子材料的分类和主要品种。
- 理解塑料的分类，了解聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、氟塑料等热塑性塑料。
- 理解酚醛树脂、环氧塑料、有机硅塑料、呋喃树脂等热固性塑料。
- 了解天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、氟橡胶等耐腐蚀橡胶。
- 了解各种防锈涂料和防腐蚀涂料。
- 了解玻璃纤维增强塑料和碳纤维增强塑料等聚合物基复合材料。
- 掌握耐蚀无机非金属材料的主要品种；了解花岗岩、石英岩、石棉等天然耐蚀硅酸盐材料；了解化工陶瓷、高铝陶瓷、氮化硅陶瓷。
- 了解石英玻璃、硼硅酸盐玻璃、低碱无硼玻璃；理解各种混凝土及其应用范围。





导入案例

车用不锈钢发展历史

世界不锈钢车体主要经历了 4 个发展阶段：①仅外车身板为不锈钢的外板不锈钢车；②碳钢底架的半不锈钢车；③全不锈钢；④轻量化不锈钢车。

世界上最早把不锈钢材料用于车辆制造的是美国 Budd 公司，它于1932 年研制出世界上第一台不锈钢铁路客车。目前，国际上发达国家，如日本和德国等国家铁路和城轨车辆普遍使用不锈钢和铝合金等多种材料，这是轨道车辆轻量化和高档化发展的要求，是今后轨道车的主要发展方向。

我国第一次生产不锈钢车是在 1987 年，长春轨道客车股份有限公司采用太原钢铁公司的 0Cr18Ni9 材料，使用传统的电弧焊工艺生产了 2 辆 Rw22 型软卧车，车体长 23.6m、宽 3105mm，这 2 辆车配属给了铁路武昌车辆段。2003 年 2 月，长春轨道客车股份有限公司完成了一列 4 辆地铁不锈钢车车体的制造，该车将用于北京 13 号线上。车体比碳钢车体减轻 2t 左右，已经通过静强度试验，这标志着我国已经掌握轻量化不锈钢车体的设计与制造。2003 年 7 月，我国自行研制生产的首列不锈钢城轨客车在长春轨道客车股份有限公司下线，这也是我国第一个时速达到 100km 的城市轨道客车。

在 20 世纪 90 年代之前，受当时经济发展水平的制约，我国大量需求的是各种碳钢车，对于不锈钢和铝合金等高档次车辆的需求几乎没有。进入 20 世纪 90 年代以后，随着经济的发展和生活水平的提高，市场对于高档次车辆的需求大大增加。例如，上海、广州、武汉和重庆的城市轨道交通选用铝合金车；天津市滨海快速轨道交通选用不锈钢车；北京市承办 2008 年奥运会，为提高地铁车的档次，主要使用不锈钢车；在铁路交通方面，广深线已经开行了瑞典生产的 X2000 不锈钢车，并且还即将开行时速为 210km 的铝合金电动车组；青藏铁路考虑采用不锈钢铁路客车。

国产不锈钢车要想形成批量和降低成本，重点是要解决好不锈钢车材料国产化问题。日本和韩国等国的不锈钢车采用的都是车辆专用的奥氏体高强度冷轧不锈钢板，这种材料的化学成分、机械性能和表面花纹都已形成标准。目前，我国还没有这种材料。

问题：

(1) 不锈钢耐蚀性特点是什么？

(2) 结合导入案例说明车用不锈钢实现产业化应考虑哪些方面。

7.1 金属材料的耐蚀性能

到目前为止，金属材料仍然是各类工程和结构中主要使用的材料，因此，金属材料的耐蚀性显得尤为重要。在工业上广泛应用的金属材料中，纯金属作为耐蚀材料使用的情况有限，使用较多的绝大多数是 Fe、Cu、Ni、Ti、Al、Mg 等各种金属的合金。选材时，不但要考虑其力学性能，还要考虑其耐蚀性。

7.1.1 提高合金耐蚀性的途径

合金的耐蚀性不仅取决于合金的成分、组织等内因，也取决于所处介质的种类、浓度、温度等外因。不同的应用环境下，合金提高耐蚀性的途径也不同。一般通过提高合金热力学稳定性、降低阴极活性、降低阳极活性、增加金属表面电阻 4 种途径来提高合金的耐蚀性。

1. 提高合金的热力学稳定性

提高合金的热力学稳定性，是将热力学稳定性高的合金元素(Au、Pt 等贵金属)加入到本来不耐蚀的金属或合金中进行合金化，使之成为固溶体，进而提高其耐蚀性。一般加入贵金属组分的原子分数含量服从塔曼定律，即 n/8 规律，如 Cu 中加 Au，Ni 中加 Cu，Cr 钢中加 Ni 等。然而实际上这种途径在应用上有很大局限性，并有一定难度。因为一方面需要消耗大量贵金属，使其表面形成由贵金属组分的原子组成的连续防护层，达到覆盖保护作用。通常贵金属元素合金化常需要原子浓度达 25%～50%，这是极其昂贵的，在经济上是难以接受的。另一方面，由于合金元素在固溶体中的固溶度也是有限的，所以许多合金要获得具有多组元的单一固溶体是比较难的，在形成金属间化合物时容易成为第二相，反而会加速合金的腐蚀。

2. 降低阴极活性

降低阴极活性，又称为阻滞阴极过程。这种途径在不产生钝化的活化体系，且主要由阴极控制的腐蚀过程中有明显的作用，如金属在酸中的活性溶解就可以用降低阴极活性的方法来减少腐蚀，具体途径如下。

(1) 减小金属或合金中的活性阴极面积。金属或合金在酸性溶液中腐蚀时，阴极析氢过程优先在氢过电位低的阴极相或夹杂物上进行。如果通过冶炼精炼的方式减少合金中这些阴极相或夹杂物的数量，就是减少了活性阴极的面积，增加了阴极极化程度，这也就阻滞了阴极过程的进行，从而提高了金属或合金的耐蚀性。例如，降低 Zn、Al、Mg 及其合金中的阴极性夹杂物 Fe、Cu，可显著降低它们在非氧化性酸中的腐蚀速率。Al、Mg 及其合金等这样的电位很负的金属中的阴极性夹杂，不但使它们在酸性溶液中腐蚀，甚至在中性溶液中也能起到同样效果，如图 7.1 所示。

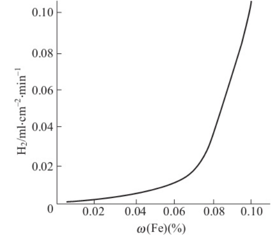


图 7.1 杂质 Fe 对纯 Al 析氢腐蚀速率的影响(2mol/L 的 HCl)

对于阴极控制的腐蚀过程，减小合金中的活性阴极相，有时可以通过热处理的方法(如固溶处理)，使合金获得单相组织，消除活性阴极第二相，提高合金的耐蚀性。例如，淬火后的硬铝和碳钢组织是均匀的，能提高合金的耐蚀性；反之，若经退火或时效处理，则会出现不均匀组织、活性阴极相，将降低其耐蚀性。硬铝退火状态后组织中存在 $CuAl_2$ 的阴极性夹杂，使耐蚀性下降。

(2) 加入析氢过电位高的合金元素。这种途径主要是通过加入析氢过电位高的合金元素，来提高合金的阴极析氢过电位，从而降低合金在非氧化性酸或氧化性不强的酸中的腐蚀速率。这种

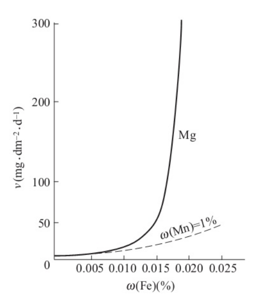


图 7.2　Fe 杂质对纯 Mg(99.998%)和 Mg－1%Mn 合金在 3%NaCl 溶液中腐蚀速率的影响

途径只适用于不产生钝化的由析氢过电位控制的析氢腐蚀过程。例如，在工业纯锌中含有铁、铜等杂质时，加入析氢过电位高的镉、汞等元素，可显著降低工业纯锌在酸中的溶解速度；又如，在工业纯镁及某些含有较多杂质铁的多相镁合金中，添加质量分数为 0.5%～1%的锰，可以大大降低它们在氯化物水溶液中的腐蚀速率(图 7.2)。这是因为锰的析氢过电位比铁高，增加了氢在微阴极组织结构上析出的过电位。

3. 降低阳极活性

降低阳极活性，又称为阻滞阳极过程。这种途径可以通过调整合金成分、改变介质条件等方式进行，其中用合金化的方法降低阳极活性，尤其是用提高合金钝性的方法阻滞阳极过程的进行，是提高合金耐蚀性措施中最有效的方法之一，包括以下 3 个方面。

(1) 减少阳极面积。在腐蚀过程中，如果合金基体为阴极，合金的第二相或合金中其他微小区域(如晶界)相对基体是阳极，那么减少这些阳极相的数量，就是减少了活性阳极的面积，可增加阳极极化程度，阻滞阳极过程的进行，提高合金耐蚀性。例如，Al－Mg 合金中的强化相 Al_2Mg_3 相对于基体是阳极，在海水中，逐渐被溶解，使合金表面阳极总面积减少，腐蚀速率随之降低。所以 Al－Mg 合金耐海水腐蚀性能比第二相是阴极的 Al－Cu(硬铝)合金好。然而在实际中，第二相是阳极相的情况较少，绝大多数合金中的第二相都是阴极相，所以靠减少阳极相面积降低腐蚀速率的方法往往不易实现，有一定局限性。

另外，若晶界区为阳极时，利用提高合金纯度和适当的热处理，使晶界细化或钝化，来减少合金表面的阳极面积的途径也是可行的。例如，通过提高合金的纯度或进行适当的热处理使晶界变薄变纯净，可提高其耐蚀性。然而，对于具有晶间腐蚀倾向的合金仅靠减少晶界阳极区面积，而不消除阳极区的做法，反而会加重晶间腐蚀，如粗晶粒的高 Cr 不锈钢比细晶粒的晶间腐蚀严重。

(2) 加入易于钝化的合金元素。研究表明，在合金中加入易于钝化的合金元素可以显著提高合金的钝化能力，是提高合金耐蚀性的最重要方法，是耐蚀合金化途径中应用最广泛的一种方法。工业上经常用作合金基体的 Fe、Al、Ni、Mg 等元素在一定条件下都是可钝化的，但其钝化能力不强，特别是 Fe，只有在氧化性较强的介质中才能钝化，在一般自然环境中不钝化。若在基体金属中添加更易钝化的元素，可以提高合金整体的钝化能力，即提高了合金的耐蚀性能，制成了耐蚀合金。如往铁中加入一定量的铬和镍制成不锈钢或耐酸钢；钛中加入一定量的钼制成钛钼合金等。这些合金的耐蚀性都有极大提高，但添加的元素需要有足够的量才能有明显的作用，如不锈钢中添加铬的量需要满足 n/8 定律，才能收到良好效果，即加入的易钝化元素的效果与合金使用条件及合金元素加入量有关。一般要在具有一定氧化能力的介质条件下，才能达到耐蚀效果。

(3) 加入阴极性合金元素促进阳极钝化。这种途径适用于可能钝化的腐蚀体系，如果在金属或合金中加入阴极性很强的合金元素，可促使合金进入稳定的钝化状态，从而形成

耐蚀合金。但这种方法提高合金的耐蚀性是有条件的。首先，腐蚀体系可钝化，否则阴极性合金元素的加入只会加速腐蚀；其次，加入的阴极性合金元素的种类与数量要同基体元素和介质环境相适应，即加入的阴极性元素要适量，活性不足或过强都会起到加速腐蚀的反作用。

阴极性元素对可钝化体系腐蚀规律的影响如图7.3所示。图中阴极过程的极化曲线为$E_C^0-C_1$，体系腐蚀电流密度为I_{C1}。若加入的阴极性合金元素的量不足(活性不足)，阴极极化曲线由$E_C^0-C_1$变为$E_C^0-C_2$，与活化区、活化-钝化过渡区及钝化区相交，体系不稳定，腐蚀电流密度由I_{C1}增至I_{C2}；若加入适量的阴极性合金元素，产生强烈的阴极去极化作用，阴极极化曲线变为$E_C^0-C_3$，此时阴、阳极极化曲线交于钝态区，使合金由活化状态转变为稳定的钝化状态。此时电位已达到致钝电位E_b，最大电流密度I_{C3}超过了钝化临界电流密度I_b，合金进入钝态。阴极极化曲线$E_C^0-C_3$交阳极极化曲线的钝态区，此时合金腐蚀电流密度为钝化电流密度I_p，腐蚀速率大大降低；若加入过量的阴极性元素，则阴极活性过强，可能产生新的阴极过程，阴极极化曲线将由$E_C^0-C_1$变为$E_{C4}^0-C_4$，与阳极极化曲线交于过钝化区或点蚀区，相应的腐蚀电流为I_t，此时合金产生强烈的过钝化腐蚀或点蚀。因此，为了促进体系由活化状态转变为钝化状态，必须提高阴极效率，使合金的腐蚀电位移到稳定钝化区，体系的阴极电流必须超过致钝电流密度。

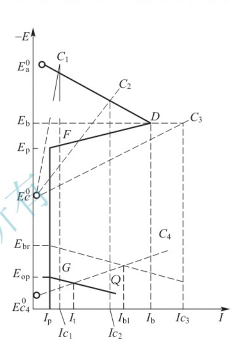


图7.3 阴极性元素对可钝化体系腐蚀规律影响的极化曲线

阴极性元素一般可使用各种正电性的金属，如Pd、Pt、Ru及其他铂族金属；有时也可使用电位不太正的金属，如Re、Cu、Ni、Mo、W等。阴极性合金元素的稳态电位越正，阴极极化率越小，促使基体金属钝化的作用就越有效。阴极性合金元素的用量一般为0.2%～0.5%，最多1%。

加入阴极性合金元素促进阳极钝化的方法，是很有发展前途的耐蚀合金化途径，近些年来得到了较大发展，已在不锈钢和钛合金生产方面有所应用。

4. 使合金表面形成完整的有保护性的高耐蚀的腐蚀产物膜

若用合金化的方法在合金表面形成致密的腐蚀产物膜，可进一步增大体系的电阻，能够有效地阻滞腐蚀过程，降低腐蚀反应速率。例如，在钢中加入Cu和P等合金元素，能促进钢表面形成结构致密的非晶态的羟基氧化铁$FeO_x\cdot(OH)_{3-2x}$产物膜，使其耐大气腐蚀。

需要指出的是，促进钢表面形成致密腐蚀产物膜来阻滞腐蚀的合金化方法，消耗的耐蚀合金元素的量少，较经济，适合大量应用。

上面几种途径是提高合金耐蚀性的总原则。总的来说，由于腐蚀过程十分复杂，因此研制耐蚀合金不能限于一种途径；同样没有任何一种合金能对所有腐蚀性介质都耐蚀。因此，选择耐蚀合金化途径时，应由合金所处的介质特性来选择最适宜的途径，才能提高合金的耐蚀性。

7.1.2 耐蚀低合金钢

为改善钢的性能，人为向钢中添加一定量的合金元素，所得到的钢称为合金钢。合金元素总量小于5%的合金钢叫低合金钢，而添加的合金元素主要改善钢的耐蚀性的低合金钢称为耐蚀低合金钢。比较成熟的耐蚀低合金钢主要有：耐大气腐蚀低合金钢、耐海水腐蚀低合金钢、硫酸露点腐蚀低合金钢、耐硫化物腐蚀低合金钢以及其他耐蚀低合金钢，如耐高温、高压、氢氮用钢等。

1. 耐大气腐蚀低合金钢

耐大气腐蚀低合金钢又称耐候钢。大气腐蚀是一种常见的腐蚀现象。据统计，约有80%的金属构件是在大气条件下工作的，如钢轨、车辆、各种机械设备等都是在大气环境下使用的，大气腐蚀的损耗要占腐蚀总损耗的80%以上。因此，早在20世纪初，国外就已开始了对大气腐蚀用钢的研究工作，开发出许多低合金耐候钢种。近年来，我国在这方面的研究也取得了较快的进展，已有一些钢种纳入国家标准，进行大批量生产，广泛地应用于铁路、桥梁、电力等许多部门。

在提高钢的耐大气腐蚀性能的合金元素中，Cu、P、Cr等元素有显著作用，是耐大气腐蚀钢必不可少的合金元素。对于有些元素，如Ni、Mo、Si、Mn等也有一定效果。合金元素对钢的耐大气腐蚀作用主要是改变锈层的晶体结构及降低缺陷，提高锈层的致密程度和对钢的附着力。图7.4示出了两种钢的锈层结构。耐大气腐蚀钢的作用特点是，长时间使用(或试验)时才显出越来越明显的耐蚀效果。暴露时间愈长，耐大气腐蚀钢的腐蚀速率愈低。

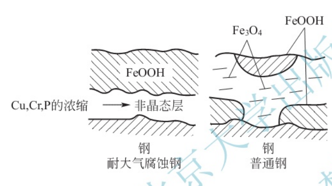


图7.4 钢在大气环境中锈层结构示意

Cu是在耐大气腐蚀低合金钢中对耐蚀作用最有效的合金元素，早已得到国内外学者的公认。含Cu低合金钢耐大气腐蚀的效果，不仅依钢中的Cu含量而定，而且受气候条件的影响也较大。但总的来说含Cu低合金钢耐大气腐蚀无论是在海洋大气、农村大气还是工业大气中的耐蚀性都比普通碳钢有不同程度的提高。钢中的ω(Cu)一般在0.2%～0.5%范围内。

P也是有效地提高低合金钢耐大气腐蚀性能的合金元素，这可能是由于P在促使锈层非晶态转变时有独特的作用。在耐大气腐蚀低合金钢中，常常是P与其他元素，特别是Cu相配合，来提高耐大气腐蚀性能。

耐大气腐蚀低合金钢中，P含量一般控制在0.06%～0.10%，过高会导致低温脆性。近年来，为改进钢的焊接性能，国内外趋向于降低P含量而采用其他多合金元素进行合金化，来代替P的作用。

Cr是提高钢的耐大气腐蚀性能的合金元素。Cr的耐大气腐蚀作用在很大程度上取决于钢中有无其他耐腐蚀的合金元素及其含量，如果Cr与Cu，Cr与P，Cr与Cu、P、Si等元素匹配，其耐大气腐蚀性能便显著地提高。一般Cr在耐大气腐蚀低合金钢中的使用量在0.5%～3%，多控制在1%～2%。通过试验研究各种离子对耐大气腐蚀钢材表面形

成稳定锈层的影响，表明铬的作用是促进尖晶石性氧化物的生成，而铜的作用则是促使尖晶石型氧化物向非晶态转化，二者共同作用使钢表面形成尖晶石型非晶态致密的稳定化锈层。

Mo 和 Cu 一样能改善耐候钢的腐蚀性。Mo 的作用主要是能提高钢抗点腐蚀性能，并且 Mo 生成不溶性盐在稳定锈层中富集。耐候钢中 Mo 含量一般控制在 0.2%～0.6%。

Ni 是抗大气腐蚀有效的合金元素，一般认为 Ni 含量较多时(3%左右)才能发挥较好的作用，而 Ni 含量较低(1%左右)，特别是钢中含 Cu 时，其改善耐蚀性的效果并不明显。但由于价格因素，多以 Mn 代 Ni。

实践证明，含 Cu 钢是耐大气腐蚀的优良钢种。Cu 与 P、Cr、Ni 配合使用的效果最佳。CortenA 钢为 Cu-P-Cr-Ni 系低合金钢，其屈服强度为 345MPa，缺口韧性高，焊接性能好，其耐大气腐蚀性是碳钢的 3～8 倍，可以不加保护层，裸露使用。

2. 耐海水腐蚀低合金钢

耐海水腐蚀用钢是海洋用钢中(包括中、高合金钢)所占比重最大的一类，由于海洋腐蚀的复杂性和环境条件难以模拟等特点，耐海水腐蚀用钢发展较晚。

海洋环境非常复杂，影响因素较多。目前比较一致的看法是合金元素在锈层中富集，降低了锈层的氧化物晶体缺陷，改变其形态分布，形成致密、粘附性牢的锈层，阻碍 Cl^-、O_2、H_2O 向钢表面扩散，从而提高耐海水腐蚀性能。金属材料在海洋环境中的腐蚀速率依其所处位置的不同而异。这里通过海上采油平台(图 7.5)的金属材料在海水中所处不同部位，讨论合金元素对低合金钢耐海水腐蚀的影响。



图 7.5 海上采油平台实物

(1) 飞溅区。在这个区，金属处于干、湿交替，氧供应充足的条件下，腐蚀性最为严重。处于海水中的金属的腐蚀可以用阴极保护来防护，而处在飞溅区的金属不适于阴极保护。有时采用涂料保护，往往也不够理想，因为涂层受海浪冲击容易磨损，也容易脱落。因此用合金化的方法来解决飞溅区钢材的腐蚀是一种行之有效的重要方法。

能提高钢材在海水飞溅区和潮汐区条件下耐蚀性的合金元素有 Si、Cu、P、Mo、Mn、Cr、Al、Ni、W、Ti 等，而其中 Si、Cu、P、Mo、Mn、W、Ti 的效果较好。

Si 和 Mo 对减少钢在飞溅带的点腐蚀很有效，特别是 Si、Mo、Cr 共存时。Si 与 Cu、Cr、Al 等复合加入钢中，则有着更好的耐蚀效果；Si 和 Al、P 复合加入钢中也有良好效果。

合金元素 Cu 对降低钢在海水飞溅带的腐蚀速率是有效的，而 P 对处于海水飞溅带上部或下部的钢材都能有效地降低腐蚀速率，当 P 与 Cu 共存时效果更明显。

关于 Cr 对飞溅带或潮差带耐蚀性的影响，目前有不同看法。但 Cr 与 Al 相配合，Cr 与 Cu、Si、Mo 相配合，都对降低飞溅带海水腐蚀有良好效果。

碳钢中 Mn 含量约在 1%以下，对腐蚀影响不明显，超过 1%时腐蚀速率有下降趋势。

(2) 潮汐区。潮汐区高潮位处在涨潮时与含氧的海水接触，腐蚀也较严重。在潮汐区 P 对耐蚀性是有效的，而 Cr 是无效的元素。但 Cr 与其他元素组合起来会有好的耐蚀效

果，如 Cr－Al－Cu 系耐蚀性较好。在潮汐区低合金钢的局部腐蚀倾向较大，因此，总的耐蚀性趋势还不如碳钢好。提高钢在潮汐区的耐腐蚀能力，可选用和飞溅区相同的有效合金元素。

(3) 全浸区。少量合金化对提高钢在浅海中全浸状态下的耐蚀性有着良好效果。在浅海全浸条件下能提高钢的耐蚀性的合金元素有 Cr、Al、Si、P、Cu、Mn、Mo、Nb、V 等。其中以前几种元素较为重要，尤其以 Cr 的作用最为显著。当 Cr 与 Al 复合加入钢中时，或 Cr 与 Al、Mo、Si 共存时，耐海水腐蚀性能更加提高。Cr 对低合金钢的耐海水腐蚀性能的有利一面是它使钢生成致密的、黏附的锈层，并提高其耐全面腐蚀性，其不利一面就是促进钢的局部腐蚀倾向。深海中低合金钢与碳钢的腐蚀速率几乎没有差别，合金元素的效果也不明显。

(4) 海泥带。海泥带中没有海水流动，锈层的保护作用增强。钢在海泥带中的腐蚀速率一般低于海水全浸区。海泥带中常因存在厌氧的硫酸盐还原菌使钢腐蚀加速。由于海泥带中环境多变，海泥带中的钢结构可能产生宏观电池腐蚀，不仅阳极和阴极可能相距很远，而且它们的位置可能随时间而稍有改变。

7.1.3 不锈钢

不锈钢是能抵抗酸、碱、盐等腐蚀作用的合金钢的总称。在酸性介质中耐腐蚀性能特别高的不锈钢称耐酸不锈钢或耐酸钢。

不锈钢的合金元素主要有 Cr、Ni、Mn、Ti、Al、Cu 和 N 等。其中主要是 Cr，而且只有当 Cr 的含量超过一定数量时才能构成不锈钢，一般含铬量不低于 13%。当钢中含铬量超过 13%时，就能使合金在大气中自然钝化；当铬含量超过 18%时，就能使合金在某些侵蚀性较强的介质中钝化，表现出良好的耐腐蚀性能。

不锈钢种类很多，通常在空气、淡水等弱介质中耐蚀的钢称为“普通不锈钢”；在酸、碱、盐等化工介质中耐蚀的钢种称为“耐酸钢”；在高温下抗氧化的钢种称为“耐热钢”。不锈钢的“不锈”和“耐蚀”都是相对的，其耐蚀性主要依靠它的自钝性，即基于 Fe－Cr 合金的可钝化性。

按组织结构不锈钢可分为奥氏体不锈钢、铁素体不锈钢、马氏体不锈钢、双相不锈钢和沉淀硬化不锈钢 5 种。

1. 奥氏体不锈钢

奥氏体不锈钢是通过加入扩大和稳定奥氏体的合金元素，使之在室温下维持完全的奥氏体相组织。在不锈钢中，奥氏体不锈钢最为重要，其生产量和使用量都占不锈钢总产量和用量的 70%左右。奥氏体不锈钢品种繁多，用途也最为广泛，其中 18－8 型不锈钢约占奥氏体不锈钢的 70%，占全部不锈钢的 50%。

奥氏体不锈钢化学组成有 Cr－Ni 和 Cr－Mn 两个系列，根据使用环境的不同再添加 Mo、N、Cu、Si、Ti、Nb 等元素，形成了许多种钢号。

奥氏体不锈钢不仅具有优良的耐蚀性能，还具有良好的综合力学性能、工艺性和焊接性能。奥氏体不锈钢的非铁磁性和良好的低温韧性，使其应用领域更为扩大。需要指出的是，Cr－Ni 系奥氏体不锈钢强度、硬度偏低，不适宜制作承受载荷和抗磨的零部件及设备。

在许多介质环境中，奥氏体不锈钢常发生点腐蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀破裂、腐蚀疲劳等。国内外对点腐蚀研究很多。一般奥氏体不锈钢处于卤素离子介质中大多发生点腐蚀。点腐蚀的发生大都与钢表面夹杂物、第二相、成分不均等表面结构的不均匀性有关。当奥氏体不锈钢处于敏化状态时其晶界点蚀常优先出现。研究表明，不锈钢中添加 Cr、Ni、Mo 能有效地提高其耐点腐蚀性能。

不少研究表明，不锈钢的点蚀、缝隙腐蚀、SCC 腐蚀疲劳等几种局部腐蚀关系密切。

在氢化物水溶液中，点蚀与缝隙腐蚀关系密切，两者虽然萌生机理不同，但发展机理相同。均有闭塞电池腐蚀特征。点蚀是缝隙腐蚀的特殊形式，缝隙腐蚀起源于缝内点蚀处。两种腐蚀电化学过程相同，差别在于缝隙腐蚀扩散迁移通道比点蚀要长。

不锈钢的 SCC 临界电位等于或接近于点腐蚀电位，如 70℃时，0.5mol/L NaCl 溶液中 316L 不锈钢点腐蚀电位和缝隙腐蚀电位分别为－0.25V(SCE)和－0.36V(SCE)。在 125℃ 35% $MgCl_2$ 溶液中，316L 不锈钢 SCC 临界电位为－0.36V (SCE)接近于缝隙腐蚀临界电位。

不少人认为孔和缝隙有“应力提升器”作用，促进 SCC 和 CF 裂纹萌生，有人认为裂纹在点蚀孔内形核主要是孔内电介质特殊所致，即孔底被腐蚀产物(氯化物)覆盖、孔内 pH 低(近于 1 或更低)、溶液富集 Cl^-、孔内表面呈活化态。

研究表明，在应力作用下，18－8 不锈钢和 Cl 体系中闭塞溶液的临界 pH 为 1.8，说明应力促使闭塞区钝化能力减弱。应力还使合金致钝电位、致钝电流增大，断裂电流变负，钝化区变窄。在动应力作用下，316L 不锈钢腐蚀电位和点蚀电位均低于未加应力时的相应电位。使不锈钢在动应力作用下，易产生均匀腐蚀和点腐蚀。有应力时的恒电位极化电流大于无应力时，而且前者点蚀密度增加。应力增加，点蚀密度和直径增大。应力对点蚀形核，扩展均起促进作用，且对发展作用更为明显。

2. 铁素体不锈钢

铁素体不锈钢是在室温下组织为铁素体的具有体心立方晶格结构的铬不锈钢，它已有 80 多年的生产历史，是应用较早的一种不锈钢。它的特点首先是无法通过热处理进行强化，因为 Cr 含量超过 12%的钝铁素体不锈钢在加热或冷却过程中不会发生相变；其次，在各类不锈钢中，其导热系数最高，而线膨胀系数较小，并有磁性；第三，一般不含 Ni，是价格较 Cr－Ni 奥氏体不锈钢低廉的节 Ni 钢；第四，其铁素体显微结构从本质上决定了它的冲击韧性差；第五，存在 475℃脆性、σ 相脆性和高温脆性 3 个脆性区，而且焊后塑性和耐蚀性均差；第六，虽价格较低，生产较早，但其缺点使它的应用长期以来受到了很大限制。

普通铁素体不锈钢按主合金元素 Cr 含量的范围可分为 3 类。

(1) 低 Cr 类。Cr 含量约为 11%～14%，像 AISI 标准中的 400、405MF－2，国产牌号中的 00Cr12、0Cr13 和 0CrAl 等。一般在大气、蒸馏水、天然淡水中是稳定的，但在含 Cl^- 的水中易产生局部腐蚀，在过热蒸汽介质中具有非常高的稳定性，在稀硝酸中是稳定的，在还原性酸中耐蚀性差。常作为耐热钢，用于汽车排气阀等。

(2) 中 Cr 类。含 Cr 量在 14%～19%，如 AISI 标准中的 429、430，国产牌号中的 1Cr17、1Crl7Mo 等。这类钢焊接性比低 Cr 类差，但在氧化性环境中，耐蚀性尚好。在非氧化性酸中耐蚀性很差。常用于生产硝酸工业中，如制造吸收塔、热交换器等。

(3) 高 Cr 类。含 Cr 量在 19%～30%，如 AISI 标准中的 442、443，国产牌号中的 00Cr27Mo、00Cr30Mo2 等。它是铁素体不锈钢中耐酸腐蚀和耐热性最好的钢。耐硝酸腐蚀，甚至在硫酸中含有 Fe^{3+}、Cu^{2+} 等离子时，也具有较高的稳定性。但在含有 Cl^- 的介质中耐蚀性明显下降，不耐烧碱溶液腐蚀。

普通铁素体不锈钢耐蚀性比马氏体不锈钢要好，但对晶间腐蚀比较敏感。与 Cr－Ni 奥氏体不锈钢相比，有很好的耐应力腐蚀破裂性能，甚至认为对应力腐蚀是“免疫”的。

3. 马氏体不锈钢

马氏体不锈钢是指在室温下具有马氏体组织的一种铬不锈钢。设计本钢种就是利用马氏体可通过热处理进行强化的优点，使钢材适用于对强度、硬度、弹性和耐磨性等力学性能要求较高，又能兼有一定耐蚀性的零部件。在铬含量相当的各种不锈钢中，它的耐蚀性较差，定位在弱腐蚀性环境中使用。所以，其合金成分简单，除 Cr 含量较高外，添加提高耐蚀性的元素种类和含量均很少。

在各类不锈钢中，此类钢焊接性能较差，因此，以制作单件零部件为主，用作焊接构件的少，虽可焊，但工件焊前需预热，焊后要处理(退火)。

由于碳含量对本钢种的组织与性能有重大影响，所以，习惯上按含碳量范围分为 4 大类：①低碳类，C 含量≤0.15%，Cr 含量为 12%～14%，如 1Cr12、1Cr13；②中碳类，C 含量为 0.2%～0.4%，Cr 含量为 12%～14%，如 2Cr13、4Cr13；③高碳类，C 含量为 0.6%～1.0%，Cr 含量为 18%，如 9Crl8、9Crl8MoV 等；④含 Ni 类，Ni 含量>1%，Cr 含量>12.0%，如 2Crl3Ni2、1Crl7Ni2。

马氏体不锈钢可用来制造硬度高的耐磨部件或量刃具。另外由于马氏体不锈钢不耐局部腐蚀，因此，在具备发生局部腐蚀的环境中，选用工程材料时要谨慎，以防发生腐蚀事故而遭损失。尤其要注意合理的热处理，不然会产生晶蚀和 SCC 倾向。

4. 双相不锈钢

双相不锈钢是不锈钢的一个重要分支，即指在其固溶体组织中主要由两相组成，且每种相都占有较大的体积比，一般较少相的含量最少也需要达到 30%。Cr 含量在 18%～28%，Ni 含量在 3%～10%，有些钢还含有 Mo、Cu、Nb、Ti、N 等合金元素。

该类钢综合了奥氏体不锈钢和铁素体不锈钢的特点，与铁素体相比，塑性、韧性更高，无室温脆性，耐晶间腐蚀性能和焊接性能均显著提高，同时还保持有铁素体不锈钢的 475℃脆性以及导热系数高，具有超塑性等特点。与奥氏体不锈钢相比，强度高且耐晶间腐蚀和耐氯化物应力腐蚀有明显提高。

双相不锈钢具有优良的耐蚀性能，与其他类型不锈钢相比具有以下特点。

(1) 含钼双相不锈钢在低应力下有良好的耐氯化物应力腐蚀性能，可取代在此介质条件下易发生应力腐蚀破裂的奥氏体不锈钢 18－8 型。

(2) 含钼双相不锈钢具有良好的耐点蚀性能，当抗点蚀当量(PRE)相同时，双相不锈钢与奥氏体不锈钢的临界点蚀电位相近。含 18% Cr 的双相不锈钢的耐点蚀性能与 AISI316L 相当。含 25%Cr 的、尤其是含氮的高铬双相不锈钢的耐点蚀和缝隙腐蚀性能超过了 AISI316L。

(3) 有良好的耐腐蚀疲劳和磨损腐蚀性能。

(4) 可焊性良好，焊后不需热处理，焊接接头有良好的耐蚀性。

(5) 双相不锈钢在 300℃左右温度下使用时，有脆性倾向。含铬量越低，脆性相的危害也就越小。

双相不锈钢具有良好的焊接性能，与铁素体不锈钢及奥氏体不锈钢相比，它既不像铁素体不锈钢的焊接热影响区，由于晶粒严重粗化而使塑韧性大幅降低，也不像奥氏体不锈钢那样，对焊接热裂纹比较敏感。

双相不锈钢由于其特殊的优点，广泛应用于石油化工设备、海水与废水处理设备、输油输气管线、造纸机械等工业领域，近年来也被研究用于桥梁承重结构领域，具有很好的发展前景。

5. 沉淀硬化不锈钢

沉淀硬化不锈钢(也有称析出强化不锈钢)常用于核电宇航等工业，主要特点是一类具有超高强度的不锈钢。沉淀硬化不锈钢分为马氏体型、半奥氏体型和奥氏体型 3 类。马氏体中又分马氏体沉淀硬化型和马氏体时效型两种，前者含 C 含量<0.1%，加入 Cu、Mo、Ti、Al 等元素形成中间相或碳化物依靠时效处理产生晶格沉淀强化，Cr 含量>17%基体含有 10%左右的 σ 铁素体和少量残余奥氏体；后者要求含 C 含量<0.03%，加入 Ni、Co 强化，Cr 含量≥12%，基体为高位错密度板条，半奥氏体型含有大量马氏体，它比马氏体沉淀硬化型不锈钢有更好的综合性能。沉淀硬化的主要元素是 Al，其含量受强化效果和 σ 铁素体影响。奥氏体型沉淀硬化不锈钢是用 Ti、Al 或 Ti、P、Mo、V 金属间化合物沉淀强化，Cr-Ni 钢有时还加入微量 B、V、N 元素以获得良好综合性能，要求高 Ni(>25%)或高 Mo 以获得稳定奥氏体相。

沉淀硬化不锈钢具有高强度、高韧性、高耐蚀性、高氧化性和优良成型性等综合性能，被广泛应用于尖端工业和民用工业，如飞机结构件、喷气机发动机部件、耐氧化零件等。

7.1.4 铝及铝合金

铝及铝合金具有比强度高、塑性优良、导电导热性能优异等特点，并具有良好的加工性能和耐蚀性能，在航空航天工业、兵工工业及建筑、电气、化学、运输等民用工业领域都有广泛应用。

1. 纯铝

纯铝具有优良的导热及导电性能，强度较低，塑性很好，是常用金属材料中电位最低、应用最广的一种轻金属。铝通常处于钝态，在大气和大部分中性溶液中，铝表面能生成一层致密的、牢固附着的氧化物保护膜，具有足够的稳定性，其钝态稳定性仅次于 Ti。但当介质中存在某种阴离子(如 Cl^-)时，会发生点蚀等局部腐蚀。

铝合金具有两性特征，它既能溶解在非氧化性的强酸中，又能溶解于碱中。铝在酸中腐蚀生成 Al^{3+}，在碱性溶液中生成 AlO_2^- 离子。铝耐硫和硫化物腐蚀，在通有 SO_2、H_2S 和空气的蒸馏水中，铝的腐蚀速率比铁和铜小得多。

铝的电位非常负，与正电性金属(Cu、Pt、Fe、Ni)及其合金接触，发生电偶腐蚀，最危险的是铝与铜及铜合金接触。

2. 铝合金

在纯铝中加入一些其他金属或非金属元素所熔制的合金，不仅仍具有纯铝的基本特

性，而且由于合金化的作用，使铝合金获得了良好的综合性能。因为合金元素的加入主要是为了获得较高的力学、物理性能或较好的工艺性能，所以一般铝合金的耐蚀性很少能超过纯铝(单相组织的合金比多相合金更耐蚀)。配制铝合金的元素，主要有铜、镁、锌、锰、硅以及稀土元素等。根据工艺来分，铝合金可以分为铸造铝合金和变形铝合金两种。铸造铝合金包括 Al－Si 类合金(含 Si 量≥5%)、Al－Cu 类合金(含 Cu 量≥4%)、Al－Mg 类合金(含 Mg 量≥5%)、Al－Zn 类合金、Al－Re 类合金；变形铝合金包括防锈铝合金、硬铝、超硬铝和锻铝等。

铝合金的腐蚀类型如下。

1) 点蚀

点蚀是铝合金最常见的腐蚀形态之一。在大气、淡水、海水和其他一些中性和近中性水溶液中都会发生点蚀，引起铝合金点蚀应具备以下 3 个条件。

(1) 水中必须含有能抑制全面腐蚀的离子如 SO_4^{2-}、SiO_3^{2-} 或 PO_4^{3-} 等。

(2) 水中必须含有能破坏钝化膜的离子，如 Cl^-。

(3) 水中必须含有能促进阴极反应的氧化剂。

为防止铝及铝合金的点蚀，应消除介质中产生点蚀的有害成分，如尽可能控制环境中的氧化剂，去除溶解氧、氧化性离子或 Cl^-；使用纯铝或耐点蚀性能好的 Al－Mn、Al－Mg 系合金。

2) 晶间腐蚀

对于铝合金，热处理不当是导致铝合金发生晶间腐蚀的主要原因。其中常发生在 Al－Cu、Al－Cu－Mg、Al－Zn－Mg 系合金及含 Mg 量大于 3%的 Al－Mg 合金中。例如，Al－Cu 和 Al－Cu－Mg 合金热处理时，在晶界上连续析出富 Cu 的 $CuAl_2$ 阴极相，晶界上产生贫 Cu 区，$CuAl_2$ 与晶界贫 Cu 区组成腐蚀电池，引起晶间腐蚀。

Al－Zn－Mg 及 Mg 含量大于 3%的 Al－Mg 合金，由于热处理不当而在晶界析出阳极相 $MgZn_2$，在腐蚀介质中，作为阳极相发生溶解，也造成晶间腐蚀。Mg 含量小于 3%的 Al－Mg 合金，因 Mg_5Al_8 相数量少，不会在晶界上连续析出，因此不发生晶间腐蚀。

具有晶间腐蚀倾向的合金，在工业大气、海洋和海水中都可能发生晶间腐蚀。一般通过适当热处理消除晶界上有害的析出相，可以防止晶间腐蚀。

3) SCC

对于纯铝和低强度铝合金，一般不发生应力腐蚀。易发生应力腐蚀的主要是高强铝合金，如 Al－Cu、Al－Cu－Mg 及含镁量大于 5%的 Al－Mg 合金、Al－Zn－Mg、Al－Mg－Zn－Cu 等强度较高的铝合金。

铝合金的 SCC 特征属于晶间破裂，这一特征表明铝合金的应力腐蚀与晶间腐蚀有关。能引起铝合金晶间腐蚀的因素，再加上应力的作用，就能导致 SCC。

铝合金在大气中，尤其是在海洋大气和海水中常发生 SCC。在不含 Cl^- 的高温水和蒸汽中也会发生 SCC。应力越高，越容易发生 SCC。含铜、镁、锌量高的铝合金应力腐蚀敏感性最高。

防止或消除铝合金 SCC 的主要措施：进行适宜的热处理，消除应力；采取合金化方式，如加入微量的 Mo、Zr、V、Cr、Mn 等元素，可改善应力腐蚀性能；消除残余应力、采取表面包覆技术及涂层保护等措施。

4）电偶腐蚀

由于铝及铝合金电位较负，因此在腐蚀介质中，铝及铝合金与大多数金属接触都会发生电偶腐蚀，又称为接触腐蚀。常用的合金只有镁、锌或镉比铝的电位低，所以铝合金与其他大多数金属接触都会引起加速腐蚀，如铝与铜接触就是危险的。

为了防止电偶腐蚀，当铝及铝合金必须与其他电位较高的金属材料组装在一起时，要注意电绝缘。

7.1.5 铜及铜合金

铜是人类最早使用的金属，至今也是应用最广的金属材料之一。纯铜通常呈紫红色，具有良好的导电、导热性，耐蚀，可焊，并可冷、热加工成管、棒、线、板、带等各种形状的半成品，工业上广泛用于制作导电、导热、耐蚀的器材。

1. 纯铜

纯铜的密度为 $8.94\times10^3 kg/m^3$，属于重金属，其熔点为 1083℃，晶体结构为面心立方晶格。纯铜最突出的性能是具有高的导电、导热性，仅次于银而居第二位。工业上纯铜用作各种导线、电缆、电器开关等导电器材和各种冷凝管、散热管、热交换器、真空电弧炉的结晶器等。特别是导电器材，其用量占铜材总量的一半以上。

铜是正电性金属，其标准电极电位为 +0.345V，比氢高，在水溶液中不能置换氢，因此，铜在许多介质中化学稳定性都很好。

铜在大气中耐蚀性良好，它暴露在大气中，能在表面生成难溶于水并与基底金属紧密结合的碱性硫酸铜或碱性碳酸铜薄膜，对铜有保护作用，可防止铜继续腐蚀。铜在淡水及蒸汽中耐蚀性也很好。所以野外架设的大量导线、水管、冷凝管等，均不用另加保护。

铜在海水中的腐蚀速率不大，年腐蚀速率约为 0.05mm。此外，铜离子有毒性，使海生物不易粘附在铜合金件表面上，避免了海生物的腐蚀，故常用来制造在海水中工作的设备或舰船零件。加入 0.15%～0.3%As 能显著提高铜对海水的耐蚀性。

铜在非氧化性的酸（如 HCl）、碱、多种有机酸（如醋酸、柠檬酸、草酸等）中有良好的耐蚀性。但是，铜在氧化剂和氧化性的酸（如 HNO_3）中不耐蚀。在含氨、NH_4^+ 或 CN^- 等离子的介质中，因形成 $[Cu(NH_3)]^{2+}$ 或 $[Cu(CN)_4]^{2-}$ 络合离子，使铜迅速腐蚀。若溶液中含有氧或氧化剂时腐蚀更严重。

纯铜的力学性能不高，铸造性能不好，且许多情况下耐蚀性也不高。为了改善这些性能，常在铜中加入合金元素锌、锡、镍、铝和铅。为了某些特殊目的，有时还加入硅、钛、锰、铁、砷、碲等。加入这些元素形成的铜合金，或是比纯铜有更高的耐蚀性，或是保持铜的耐蚀性的同时，提高了力学性能或工艺性能。

2. 黄铜

黄铜指以锌为主要合金元素的铜合金。如果只是由铜、锌组成的黄铜就叫做普通黄铜。如果是由两种以上的元素组成的黄铜合金就称为特殊黄铜，如由铅、锡、锰、镍、铁、硅组成的铜合金。黄铜有较强的耐磨性能。特殊黄铜又叫特种黄铜，它强度高、硬度大、耐化学腐蚀性强，切削加工的机械性能也较突出。由黄铜所制成的无缝铜管，质软、耐磨性能强。黄铜无缝管可用于热交换器和冷凝器、低温管路、海底运输管，制造板料、条材、棒材、管材，铸造零件等。

根据所加合金元素的种类和含量不同，黄铜可以分为单相黄铜、复相黄铜及特殊黄铜3大类。锌含量少于36%的黄铜，室温下的显微组织由单相的α固溶体组成，称为α黄铜；锌含量在36%～47%范围内的黄铜，室温下的显微组织由(α+β)两相组成，称为(α+β)复相黄铜(两相黄铜；锌含量超过47%的黄铜，室温下的显微组织仅由β相组成，称为β黄铜，因β相太多，脆性大，无实用价值)。特殊黄铜是为了提高黄铜的耐蚀性、强度、硬度和切削性等，在铜-锌合金中加入少量(一般为1%～2%，少数达3%～4%，极个别的达5%～6%)锡、铝、锰、铁、硅、镍、铅等元素，构成三元、四元、甚至五元合金，亦称复杂黄铜。

黄铜在大气中腐蚀很慢，在纯净淡水中腐蚀速率也不大(约0.0025～0.025mm/a)，在海水中腐蚀稍快(约0.0075～0.1mm/a)。水中的氟化物对黄铜的腐蚀影响很小，氯化物影响较大，而碘化物则有严重影响。在含有 O_2、CO_2、H_2S、SO_2、NH_3 等气体的水中，黄铜的腐蚀速率剧增。在矿水尤其是含 $Fe_2(SO_4)_3$ 的水中极易腐蚀。在硝酸和盐酸中产生严重腐蚀，在硫酸中腐蚀较慢，而在NaOH溶液中则耐蚀。黄铜耐冲击腐蚀性能比纯铜好。

黄铜的腐蚀破坏形式除一般性腐蚀及高速介质中冲击腐蚀外，还有两种特殊的腐蚀破坏形式，即脱锌腐蚀和腐蚀破裂。

(1) 黄铜脱锌腐蚀是黄铜的主要破坏形式，特别是在热海水中发生，有时也在淡水或大气环境中发生。黄铜在中性溶液中，在供氧不充分情况下，也容易发生脱锌腐蚀。

(2) 黄铜的SCC常称为“季裂”或“氨脆”。影响黄铜SCC的因素有腐蚀介质、应力、合金成分与组织结构。某些合金只有在一定介质及特定应力条件下，才会发生SCC。

3. 青铜

青铜是指除黄铜、白铜之外的所有铜合金的统称。按成分可分为锡青铜——其主要成分是锡；无锡青铜(特殊青铜)——其主要合金成分没有锡，而是铝、铍等其他元素。锡是少而贵的金属，因而目前国内外广泛采用价格便宜、性能更好的特殊青铜或特殊黄铜来代替它。

青铜按主要添加元素分别命名为锡青铜、铝青铜、铍青铜等。锡青铜耐大气和淡水、海水腐蚀，耐冲击腐蚀，不产生SCC和脱“锡”腐蚀。用于制造泵、齿轮、轴承、旋塞等要求耐磨损和腐蚀的零件，即广泛用作铸件和加工产品。

7.1.6 镍及镍合金

镍及其合金具有优良的耐蚀性，强度高、塑性大、易于冷热加工，是一种很好的耐蚀材料。镍的主要用途是作为不锈钢、耐蚀合金及高温合金的添加元素或基体。但是，由于Ni资源少、成本高，故其应用受到了很大的限制。

1. 镍的耐蚀性

镍的标准电极电位为－0.25V，在电位序中比氢负。从热力学上看，它在稀的非氧化性酸中，可发生析氢反应，但实际上，其析氢速度极其缓慢。因此，镍耐还原性介质腐蚀，但不耐 HNO_3 腐蚀。镍的氧化物溶于酸而不溶于碱，所以它的耐蚀性随着溶液pH的升高而增大，镍及其合金转入钝态而趋于稳定。镍对NaOH和KOH在几乎所有的浓度和温度下都耐腐蚀，镍在熔融的碱中也耐腐蚀，故镍多用在制碱业上，是制作熔碱的优良材料之一。

镍在干燥和潮湿的大气中都非常耐蚀，可以制造硬币。但镍对硫化物不耐蚀，如碱中含有硫化物尤其含有 H_2S、Na_2S 时，在高温会加速镍腐蚀，也会发生 SCC。

镍在非氧化性的稀酸(如盐酸)中在室温下相当稳定。

2. 镍基耐蚀合金

国外最早生产和应用的镍基耐蚀合金是 Ni-Cu(Monel)合金，后来发展了 Ni-Mo、Ni-Cr 等系列耐蚀合金。工业上常用的镍基合金主要有：Ni-Cu 系、Ni-Cr 系及 Ni-Mo 系等。

(1) Ni-Cu 系合金。Ni、Cu 可以形成无限固溶体。当合金中 Ni 含量小于 50%时，其腐蚀性能接近于铜；当 Ni 含量大于 50%时，其腐蚀性能接近镍。最著名的 Ni-Ci 合金是蒙乃尔合金，即 Ni70Cu28(Monel)合金，它兼有镍的钝化性和铜的贵金属性。即在氧化性介质中较纯铜耐蚀，在还原性介质中较纯镍耐蚀。一般镍、铜合金对卤素元素、中性水溶液，一定浓度、温度的苛性碱溶液以及中等温度的稀 HCl、H_2SO_4 及 H_3PO_4 都耐蚀。在各种浓度和温度的氢氟酸中特别耐蚀，其性能仅次于铂和银。Ni-Cu 合金常用来制造与海水接触的零件、矿山水泵及食品、制药业等方面使用的设备。

(2) Ni-Cr 系合金。这类合金的代表就是因科镍尔合金(0Cr15Ni75Fe)，多作为高强度耐热材料。其特点是在还原性介质中保持相当耐蚀性的同时，在氧化性介质中也具有高的稳定性，而且远高于纯镍和 Ni-Cu 合金。它是能抗热 $MgCl_2$ 腐蚀的少数几种材料之一。它无应力腐蚀倾向，故常用于制作核动力工程的蒸发器管束。它在高温下具有很高的力学性能和抗氧化性能，通常用作高温材料如燃气轮机的叶片等零件。

(3) Ni-Mo 系合金。镍和钼能形成一系列的固溶体。它是高耐蚀的镍基合金，具有很好的力学性能。在 HCl 等还原介质中有极好的耐蚀性，但当酸中有氧或氧化剂时，耐蚀性显著下降。常用的有：0Ni65Mo28Fe5V(哈氏合金 B)、Ni60Mo19Fe20(哈氏合金 A)、00Ni70Mo28(哈氏合金 B-2)、Ni60Cr16Mo16W4(哈氏合金 C)及 0Cr7Ni25Mo16(哈氏合金 N)等系列。哈氏合金 C 在室温耐所有浓度的 HCl 和氢氟酸腐蚀，在王水中，也具有一定的耐蚀性。哈氏合金 N 是一种耐高温氟化物熔盐腐蚀、高强度、抗辐照、易焊接、可变形的低 Ni-Cr-Mo 型合金。

Ni-Mo 系合金几乎对所有浓度、温度的磷酸都耐蚀，但它们一般不耐硝酸腐蚀。

7.1.7 钛及钛合金

钛是一种银白色的过渡金属，其特征为重量轻、强度高、具金属光泽，亦有良好的抗腐蚀能力。由于其良好的耐高温、耐低温，抗强酸，抗强碱，以及高强度、低密度、稳定的化学性质，被美誉为“太空金属”。钛能与铁、铝、钒或钼等其他元素熔成合金，造出高强度的轻合金。一般多用于航天、航空、导弹、火箭及核反应堆工程等尖端领域以及用作医用人体植入材料(义肢、骨科移植及牙科器械与填充物)、运动用品、珠宝、手机等。近年来在化工、石油、海水淡化及造纸等民用工业中也得到广泛的应用。

1. 纯钛

钛是热力学上很活泼的金属，其平衡电极电位为－1.630V，可见其化学活性很高。但钛是一个高钝化的金属，在许多介质中，钛极耐蚀，这是由于它具有很强的自钝性，其表面特别容易生成一层牢固附着的致密的氧化物保护膜。新鲜的钛表面只要一暴露在空气

或水溶液中，立即会自动形成一层新的氧化膜。钛在水溶液中的再钝化过程不到 0.1s。钛的耐蚀性取决于能否钝化，若钝化，钛很耐蚀；若不钝化，钛非常活泼，发生强烈的化学反应。钛可以在含氧的溶液中保持稳定的钝性，因而钛具有极好的耐蚀性能。

在氧化性的含水介质中，钛能钝化，其钝化特点有 3 个。

(1) 致钝电位低，即钛容易钝化，在稍具有氧化性的氧化剂中就可钝化。

(2) 稳定钝化区长，即钝态十分稳定，不易过钝化。具有高钝态稳定性是由于表面上生成具有较高氧超电压的 TiO_2 钝化膜。

(3) 在 Cl^- 离子存在时，钝态也不受破坏，即钛具有耐氯化物腐蚀的电化学特征。

钛在大气和土壤中极其耐蚀，在中性和弱酸性氧化物溶液中有良好的耐蚀性。如 $FeCl_3$ 和 $CuCl_2$ 等盐能引起大多数金属和合金产生点蚀，但对钛却起缓蚀作用，即在氯化物溶液或海水中耐点蚀。钛的耐热性很好，熔点高达 1675℃。在常温下，钛可以安然无恙地躺在各种强酸强碱的溶液中。就连最凶猛的酸——王水(1 体积浓硝酸和 3 体积浓盐酸的混合液)，也不能腐蚀它。钛对一些有机酸、果汁、食品等耐蚀。

钛对纯的非氧化性酸(盐酸、稀硫酸)不耐蚀，腐蚀速率随温度升高而增加。钛对氢氟酸、高温的稀磷酸，室温浓磷酸也不耐蚀。钛在稀碱液中耐蚀。但高浓度(>22%)和高温下，则不耐蚀；钛在无水的氧化性介质中是危险的。如在含 NO_2 多、含水少的红发烟硝酸中能着火，在卤气中也如此。

2. 钛合金

钛是同素异构体，熔点为 1720℃，在低于 882℃时呈密排六方晶格结构，称为 α 钛；在 882℃以上呈体心立方晶格结构，称为 β 钛。利用钛的上述两种结构的不同特点，添加适当的合金元素，使其相变温度及相分含量逐渐改变而得到不同组织的钛合金(Itanium alloys)。室温下，钛合金有 3 种基体组织，钛合金也就分为以下 3 类：α 合金，(α+β)合金和 β 合金。中国分别以 TA、TC、TB 表示。

(1) α 钛合金。它是 α 相固溶体组成的单相合金，不论是在一般温度下还是在较高的实际应用温度下，均是 α 相，组织稳定，耐磨性高于纯钛，抗氧化能力强。在 500～600℃的温度下，仍保持其强度和抗蠕变性能，但不能进行热处理强化，室温强度不高。

(2) β 钛合金。它是 β 相固溶体组成的单相合金，未热处理即具有较高的强度，淬火、时效后合金得到进一步强化，室温强度可达 1372～1666MPa，但热稳定性较差，不宜在高温下使用。

(3) α+β 钛合金。它是双相合金，具有良好的综合性能，组织稳定性好，有良好的韧性、塑性和高温变形性能，能较好地进行热压力加工，能进行淬火、时效使合金强化。热处理后的强度约比退火状态提高 50%～100%。高温强度高，可在 400～500℃的温度下长期工作，其热稳定性次于 α 钛合金。

3 种钛合金中最常用的是 α 钛合金和 α+β 钛合金。α 钛合金的切削加工性最好，α+β 钛合金次之，β 钛合金最差。

钛合金还可按用途分为耐热合金、高强合金、耐蚀合金(钛-钼，钛-钯合金等)、低温合金以及特殊功能合金(钛-铁贮氢材料和钛-镍记忆合金)等。

3. 钛的局部腐蚀

与不锈钢、镍基合金、铜合金和铝合金等相比，工业钝钛具有较高的耐局部腐蚀性

能。耐点蚀性能极佳，对晶间腐蚀、应力腐蚀、腐蚀疲劳等均不敏感，仅在极个别的介质中才可能发生。但 Ti 和其他钝化金属一样较易发生缝隙腐蚀，在极少数情况下，也能发生选择性腐蚀和接触腐蚀。

（1）点腐蚀。Ti 在氯化物介质中的点蚀电位都很高，耐点蚀性能比不锈钢和镍都好，一般在温度低于 80℃时不会发生点蚀。

（2）缝隙腐蚀。钛耐缝隙腐蚀能力比不锈钢、镍等都好，钛对缝隙腐蚀的敏感性随氯化物溶液的温度、浓度的增加而提高。一般认为，在温度低于 120℃的氯化物溶液中很难发生缝隙腐蚀，溶液中 pH 越高，钛的缝隙腐蚀的孕育期就越长，pH＞13.2 时，钛一般不发生缝隙腐蚀。

（3）焊区腐蚀。焊区腐蚀是钛及钛合金一种重要的腐蚀形式。研究表明，杂质铁和铬在焊区分布的变化是引起焊区腐蚀的主要原因。在氯化氢气体、高温柠檬酸溶液和含硼氟酸根的镀 Cr 溶液中，均发现钛焊区腐蚀。

（4）应力腐蚀开裂。应力腐蚀开裂是钛及其合金的一种重要破坏形式。工业纯钛在水溶液中一般不发生应力腐蚀开裂。钛合金在热盐、甲醇氯化物溶液、红硝酸甚至在氯化钠水溶液中都发生过应力腐蚀开裂。研究表明，钛及钛合金的应力腐蚀开裂属于氢脆型。

阅读材料7-1

工程实例：钛的腐蚀事例及防蚀方法

1. 钛在碱系清洗液中的腐蚀

热交换钛管(壁厚 0.5mm，JIS2 级钛焊接管)在使用前的保管中发生穿孔。某钢厂的海水冷却型热交换器原用铜合金管，现准备了一台新的钛热交换器，在工厂保管(自然大气下)环境下显然不会腐蚀，唯一的可能是残留洗液含有腐蚀性介质。在约一个月以前，进行通水试验(试运行)，曾使用碱洗液清洗，洗液是含葡萄糖酸钠等表面活剂的氢氧化钾溶液。在腐蚀实验室进行了拟腐蚀试验，结果表明，钛在纯氢氧化钾溶液中腐蚀速率很慢，但当氢氧化钾溶液中含葡萄糖酸钠后，就会发生强烈腐蚀。后来改变了清洗液成分，就不再发生此类腐蚀问题了。

2. 钛因溶液湍流引起的冲刷腐蚀

钛基本上是耐冲刷腐蚀的。例如，在海水中，在 10m/s 高流速下不存在腐蚀问题，完好无损。实际应用中，通常海水热交换器发生腐蚀的事例也没有。但在肥料厂曾遇到一例腐蚀事例，即在钛单管热交管中，130～145℃的粉浆(含高浓度氯化物溶液)，以 40m/s 超高速在管内流动，使用较短时间就产生了多个圆形的侵蚀坑。该热交管是壁厚不等的管焊接而成的。这并不是原设计，而是在更换接头时，手头无合适的管而用不等厚管焊上去而造成的。由于焊接处壁厚有一个落差，因此产生了局部湍流引起的冲刷腐蚀。进一步解析腐蚀状况发现，落差角度与腐蚀坑数量有一定的关系，即角度越大，腐蚀坑数量越少。因而作为防蚀措施，应对落差处打磨处理，尽量平滑过渡。另外，实际生产中也应尽量使用壁厚相同的管。

资料来源：吴全兴．钛的腐蚀事例及防蚀方法．钛工业进展，1995(5)．

7.1.8　镁及镁合金

镁是地壳中储藏量较多的金属之一，仅次于铝和铁，占第三位。镁是比重最小的金属之一（比重为 $1.73g/cm^3$）。镁及镁合金具有比强度高、比刚度高，并具有高的抗震能力、电磁屏蔽性能优异、易回收等一系列优点，是汽车、电子、航空航天、国防军工、仪表、光学仪器等领域的重要结构材料之一，目前镁合金是最活性的保护屏材料。

1. 镁的腐蚀行为和影响因素

镁是一种非常活泼的金属，在25℃时的标准电位为－2.36V，并且在常用介质中的电极电位也很低，其腐蚀电位依介质而异，一般在－1.64～＋0.5V之间。在自然环境中的腐蚀电位约为－1.5～－1.3V，在海水中的稳定电位为－1.6～－1.5V，是工业合金中最负的。镁的电位虽然很负，但镁极易钝化，其钝化性能仅次于铝，但由于其氧化膜一般都疏松多孔，故镁和镁合金具有极高的化学和电化学活性，即耐蚀性能较差。

镁在大气条件下和中性溶液中的腐蚀过程略有不同，后者的腐蚀几乎是纯氢去极化的腐蚀过程。而前者，在薄的水膜情况下，阴极以氢去极化为主，但随金属表面上的水膜愈薄，或者空气中的相对湿度愈低，氧去极化的作用愈显著。

镁在各种pH下都能发生析氢腐蚀。在酸性、中性或弱碱性溶液中，镁被腐蚀而生成 Mg^{2+} 离子。镁在pH为11～12或以上的碱性区，由于生成稳定的 $Mg(OH)_2$ 膜而钝化，因而是耐蚀的。镁在含有 F^- 的溶液中也比较稳定，这是因为在含有 F^- 的溶液中能生成一层不溶的 MgF_2 膜而耐蚀。镁在铬酸和铬酸盐中也较为稳定。

镁的另一个特点是具有较大的负差异效应。即在一些介质中，如质量分数为3％的NaCl、质量分数为3％的 $MgCl_2$ 介质中，当镁同其他阴极性金属接触时，镁的局部电池作用得到加强，即镁的析氢腐蚀速率增大。当它接触阴极性金属或镁中含有阴极性组元时，会强烈加速腐蚀。

影响镁和镁合金耐蚀性的因素如下。

(1) 化学成分的影响。镁中一般含Fe、Ni、Al、Ca、K、Si等杂质。其中最有害的是Fe、Ni、Co、Cu等，这些元素通常以杂质元素形式存在，Fe不能溶于固溶态镁中，以金属铁形式分布于晶界处，而Ni、Cu等在镁中溶解度很小常形成 Mg_2Ni、Mg_2Cu 等金属间化合物，以网状形式分布于晶界处，会强烈加速镁在氢去极化过程中的腐蚀。纯度为99.9％的工业纯镁在0.5mol/L的NaCl溶液中的腐蚀速率比纯度为99.99％的高纯镁大两个数量级。因此，为了提高镁的耐蚀性，一般限定镁中杂质含量，如 ω(Fe)为0.017％、ω(Cu)为0.1％、CO(Ni)为0.005％等。

(2) 热处理的影响。热处理对镁合金耐蚀性的影响主要是析出相的影响。凡是导致析出金属间化合物的热处理，通常都会降低镁合金的耐蚀性。例如，Mg-1.8Nd-4.53Ag-4.8Pb-3.83Y固溶体型合金，固溶态比铸态具有较高的耐蚀性。但时效处理后，由于析出弥散的阴极相而使合金耐蚀性变得比铸态还低。经过固溶处理使第二相不能完全溶解的合金，如Mg-5.39Sn-8.5Li-5.0La合金，反而使第二相更加分散，其耐蚀性较铸态低。如再进行时效处理，耐蚀性将进一步降低。对于含锌量小于1％的镁铝锰合金，如果固溶处理时采取空冷，则与固溶并时效处理的相比，其腐蚀速率差别不大。含锌量为3％的合金，如果采用相似的冷却，则仅固溶处理比固溶并时效处理后的腐蚀速率略高，热处理会

使腐蚀速率提高2～5倍，如果固溶处理后还进行时效处理，则提高的倍数较低。

2. 各种条件下镁合金的腐蚀行为

镁合金的腐蚀主要为以下几种。

(1) 大气腐蚀。镁在大气中腐蚀的阴极过程是氧的去极化，其耐蚀性主要取决于大气的湿度及污染程度。通常，潮湿的环境对镁合金的腐蚀，只有当同时存在腐蚀性颗粒的附着时才发生作用。如果大气清洁，即使湿度达到100%，镁合金表面也只有一些分散的腐蚀点。但是当大气污浊，有腐蚀性颗粒在镁合金表面构成阴极时，则表面迅速生成灰色的腐蚀产物。大气中含有硫化物和氯化物将加速镁的腐蚀，大气中 SO_2 含量达 $100mg/m^3$ 时，腐蚀速率增加，生成可溶性的硫酸盐，因此镁在工业大气和海洋大气中是不耐蚀的。在干燥的清洁空气中，由于表面膜的保护作用而基本稳定。

(2) 在各种介质中的腐蚀。镁及其合金在大多数有机酸、无机酸和中性介质中均不耐腐蚀，甚至在蒸馏水中，去除了表面膜的镁合金也会因为发生腐蚀而析氢。但在铬酸中由于镁表面钝化而较为稳定。在含有 Cl^- 及 SO_4^{2-} 的溶液中腐蚀速率较大，而在含有 SiO_3^{2-}、CrO_4^{2-}、$Cr_2O_7^{2-}$、PO_4^{3-}、F^- 等离子的溶液中，由于可能形成保护性的表面膜而腐蚀速率较小。镁在碱中耐蚀性好，由于 $Mg(OH)_2$ 沉淀膜的存在，对基体具有很好的保护作用。

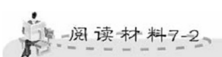
(3) 电偶腐蚀与全面腐蚀。由于电极电位较绝大多数金属低，当镁及其合金与其他金属接触时，一般作为阳极发生电偶腐蚀。阴极可以是与镁直接有外部接触的异种金属，也可以是镁合金内部的第二相或杂质相。对于氢过电位较低的金属如Fe、Ni、Cu等，作为杂质在合金内部与镁构成腐蚀微电池，导致镁合金发生严重的电偶腐蚀。而那些具有较高氢过电位的金属，如Al、Zn、Cd等，对镁合金的腐蚀作用相对较小。镁合金基体与内部第二相形成的电偶腐蚀在宏观上为全面腐蚀。Hiroyuki等研究了AZ91D合金在大气条件下与异种金属的接触腐蚀行为，发现中碳钢和SUS304不锈钢与镁接触加速其电偶腐蚀，而经阳极氧化的铝合金则降低镁合金的腐蚀效应。

(4) 点蚀与丝状腐蚀。镁是自钝化金属，当暴露于含 Cl^- 的非氧化性介质中，在自腐蚀电位下发生点蚀，在中性和碱性盐溶液中呈现典型的点蚀特征。将Mg-Al合金浸入NaCl溶液中，经过一定的诱导期，产生点蚀。点蚀的发生可能是由于沿 $Mg_{17}Al_{12}$ 网状结构的选择性侵蚀造成的，随后伴有晶粒的碎裂和脱落。

在镁合金的保护性涂层和阳极氧化膜下面，可能发生丝状腐蚀。没有涂层的纯镁不会发生丝状腐蚀，但是未经涂覆的AZ91合金也能发生丝状腐蚀。这可能是由于合金表面自然形成保护性的氧化物膜所致。这种丝状腐蚀被氧化物膜所覆盖，并由于析氢而导致保护性氧化物膜的破裂。

(5) 应力腐蚀破裂与氢脆。Mg-Mn合金和Mg-Zn-Zr合金对应力腐蚀破裂(SCC)不敏感。而Mg-Al-Zn合金具有应力腐蚀开裂的倾向。镁的SCC主要有穿晶型的，也有晶间型的。Mg-Al-Zn合金沿晶界生成 $Mg_{17}Al_{12}$ 沉淀，其SCC是晶间型的，并且由于 MgH_2 的形成而导致氢脆。

在pH大于10.2的碱性介质中，镁合金非常耐SCC。而在含有 Cl^- 的中性溶液中甚至在蒸馏水中，镁合金对SCC极其敏感。而镁合金在氟化物和含氟的溶液中耐SCC。



非晶态合金耐蚀性

非晶态合金又称“金属玻璃”，具有非常优异的性能。首先，它以高强度与高韧性相结合的力学性能而著称；此外，它有优越的磁电性能，同时还有极高的耐蚀性能。非晶态耐蚀合金就是在铁系或镍系非晶态合金中加入合金元素铬而构成的一类合金。例如，含8%(原子)铬的非晶态耐蚀合金，在溶液中的腐蚀速率为零。

非晶态耐蚀性合金在强酸性氯化物溶液中，也非常耐点蚀。例如，在盐酸中，随盐酸浓度增加，18－8型因受严重点蚀而使腐蚀速率增加；然而非晶态耐蚀合金经一周腐蚀试验却测不出试样重量损失。

非晶态合金的优越耐蚀性能是与其极化性能相关的。在酸中，非晶态合金的腐蚀电位都处于钝化区内，而且稳定钝化区较宽，不出现临界点蚀电位。

非晶态耐蚀合金在腐蚀过程中可以形成类似于不锈钢的钝化膜，膜中富集有磷和铬，膜为非晶态，保护性能非常良好。

非晶态合金的钝化膜非常均匀，没有晶界、缺陷及成分起伏，从而保证了均匀的高耐蚀钝化膜的形成。

非晶态合金的钝化膜生成速度快，促进非晶态耐蚀合金的迅速钝化。

资料来源：赵麦群. 金属的腐蚀与防护. 北京：国防工业出版社，2002.

7.2 耐蚀高分子材料

在各种腐蚀性环境中使用的高分子材料有塑料、橡胶、涂料等，其中塑料又包含热塑性塑料和热固性塑料两种。

7.2.1 塑料

塑料是以合成树脂为基础，加入各种添加剂，在一定的条件下加工成型的制品。

根据受热后的树脂性质，可将塑料分为热塑性塑料和热固性塑料两大类。热塑性塑料受热时软化或变形，冷却后又坚硬，这一过程可多次反复，仍不损失其可塑性。这类塑料的分子结构是线形或支链形的，如聚氯乙烯、聚乙烯或氟塑料等。热固性塑料固化成型后，再加热时不能再软化变形，也不具有可塑性。这类塑料的分子结构是立体网状形的，如固化后的环氧树脂、酚醛树脂等。

在选用塑料时要考虑力学、物理及加工性能，也要考虑其耐蚀性能。下面主要介绍防腐过程中常用的工程塑料及耐蚀性能。

1. 热塑性塑料

1）聚氯乙烯

聚氯乙烯塑料是以聚氯乙烯树脂为主要原料，加入一定的增塑剂、稳定剂、填料、润滑剂、颜料等添加剂制成的塑料。根据添加增塑剂的数量，可将其分为软聚氯乙烯和硬聚

氯乙烯塑料。一般在100份(质量比)树脂中加入30～70份增塑剂的塑料，质地柔软，称为软聚氯乙烯塑料；不加或只加入5份以下增塑剂的，称为硬聚氯乙烯塑料。

聚氯乙烯具有较高的化学稳定性。从分子结构来看，聚氯乙烯不含活性较大的基团，主链又全是由非极性共价键C—C连接而成的，化学性能比较稳定。硬聚氯乙烯在室温(或低于50℃)下，除了强氧化剂(如浓硝酸、发烟硫酸等)、芳香胺、芳香族化合物(如苯、甲苯、氯苯等)及酮类外，能耐大部分酸、碱、盐类、碳氢化合物、有机溶剂等介质的腐蚀。

硬聚氯乙烯的耐腐蚀性能和许多因素有关，温度越高，介质向硬聚氯乙烯内部的扩散速度就越快，腐蚀就加剧，作用于硬聚氯乙烯的应力越大，腐蚀速率也越快。聚氯乙烯的耐热及耐光性能较差，使用温度一般低于50℃。在氯及光、热的作用下，聚氯乙烯也会被氯化

$$-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}- + 2Cl_2 \longrightarrow -\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}- + 2HCl$$

随着氯含量的增加，生成物的分子间作用力增强，使结晶性改善，但在溶剂中的溶解能力也大大增加。

由于聚氯乙烯塑料具有一定的机械强度，焊接和成型性能良好，又具有良好的耐腐蚀性能，因此它是化工、石油、制药、染料等工业中普遍使用的一种耐腐蚀材料。目前，硬聚氯乙烯塑料常用来制作塔器、贮槽、除雾器、排气筒、泵、阀门及管道等。软聚氯乙烯塑料由于其机械强度低，常用作设备衬里材料。近年来，人们对聚氯乙烯做了许多改性研究工作。例如，玻璃纤维增强聚氯乙烯塑料(称为FR—PVC)，就是在聚氯乙烯树脂加工时，加入玻璃纤维进行改性，以提高物理、力学性能；导热聚氯乙烯是采用石墨进行的改性，以提高聚氯乙烯的导热系数。它可以用作化工耐腐蚀换热材料，在低于80℃的情况下，还可用于浓度不高于90%的硫酸、稀硝酸、任意浓度的盐酸、磷酸、氯乙酸及氯气等腐蚀性介质中。

2) 聚乙烯

聚乙烯是乙烯单体的聚合物。根据聚合工艺条件不同，可分为高压、中压和低压聚乙烯等。高压聚乙烯是乙烯在高压下按照自由基聚合机理聚合而成的，其分子结构中支链较多，结晶度较小，密度较小，所以又称低密度聚乙烯(LDPE)。低压聚乙烯是按照离子聚合机理聚合的，其大分子中支链很少，结晶度较大，密度较高，故也称高密度聚乙烯(HDPE)。中压聚乙烯居于二者之间。另外还有超高分子量聚乙烯(UHMWPE)，其分子量特别大，分子链长度是高密度聚乙烯的10～20倍，由于具有强度高、韧性好、抗应力腐蚀开裂等优异性能，使其成为一种应用广泛的工程塑料。

聚乙烯的分子链主要是由亚甲基($-CH_2-$)构成，化学稳定性较好。聚乙烯的耐蚀性与硬聚氯乙烯差不多，常温下耐一般酸、碱、盐溶液的腐蚀，特别是可耐60℃以下的浓氢氟酸的腐蚀。室温下，脂肪烃、芳香烃和卤代烃等能使之溶胀。在内或外应力存在时，有些溶剂能使聚乙烯产生应力腐蚀断裂。高密度聚乙烯的耐蚀性、强度和模量等性能比低密度聚乙烯好。

聚乙烯是用量最大的塑料品种，广泛用作薄膜、电缆包覆层。高密度聚乙烯可作设备与贮槽衬里、管道、垫片和热喷涂层等。

3）聚丙烯

聚丙烯是丙烯单体的聚合物，由碳、氢两元素构成。根据所用催化剂的不同，聚丙烯的分子结构也不同，用 $AlBr_3$ 催化能得到低分子量的无规聚丙烯。用 AlR_3+TiCl_3（R 为烷基）的齐格勒-纳塔引发体系进行立体定向聚合后，可得高分子量、高结晶度的等规聚丙烯。等规聚丙烯和无规聚丙烯是按照分子链构型的不同来划分的，聚丙烯侧基（$—CH_3$）有规则排布，形成等规聚丙烯，无规则排布，形成无规聚丙烯。等规聚合物的侧基排列得非常规整，容易结晶。无规聚合物由于杂乱排列的取代基的影响，结晶困难。不同的结晶性能，使得聚丙烯在性能上有很大的差异。

聚丙烯是目前商品塑料中最轻的一种，比强度高。结晶性聚丙烯在熔点以下，材料可保持很好的结晶结构，在没有外力作用时，聚丙烯甚至在150～160℃下还能保持其形状不变。推荐的聚丙烯最高工作温度通常为110～120℃，没有外力时，允许使用到150℃。若温度高于熔点，则晶体迅速熔融，流动突然开始，而且流动性相当大。聚丙烯的这种特性在施工中必须注意。聚丙烯的耐寒性较差，当温度低于0℃，接近玻璃化温度（－10℃）时，就开始变脆了，耐冲击性能显著下降。

聚丙烯具有优良的耐腐蚀性能。除发烟硫酸、浓硝酸和氯磺酸等强氧化性介质外，其他无机酸、碱、盐溶液甚至到100℃，都对它无腐蚀作用。室温下几乎所有有机溶剂均不能溶解聚丙烯。它对大多数羧酸也具有较好的耐蚀性，还具有优良的耐应力腐蚀断裂性能。但某些氯化烃、芳烃和高沸点脂肪烃能使之溶胀。此外，聚丙烯的分子量和结晶度对其耐腐蚀性能和强度等也有影响，分子量大和结晶度高的，对提高耐腐蚀性能和强度有利。

由于聚丙烯具有良好的耐腐蚀性与耐热性，所以常用作化工管道、贮槽、衬里等。若用各种无机填料增强，可提高其机械强度及耐蠕变性能，用于制造化工设备。若用石墨改性，可制成聚丙烯换热器。

4）氟塑料

含氟原子的塑料总称氟塑料，其主要品种有聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯和聚全氟乙丙烯等。由于分子结构中存在着氟原子，使聚合物具有极为优良的耐腐蚀性、耐热性、电性能和自润滑性等。

聚四氟乙烯是线型、晶态、非极性的高聚物，结构式为

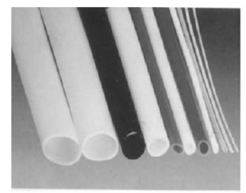
$$\left[CF_2—CF_2 \right]_n$$

聚四氟乙烯具有高度的化学惰性，这是由于氟原子体积较大，氟的电负性很强，氟原子的相互排斥力很大，整个大分子链不能呈平面锯齿形而呈螺旋形，而且比较僵硬。由于氟原子像一个紧密的保护层，将长长的碳链包裹在内，使碳链受不到一般活泼分子的侵袭，因此具有高度化学惰性。它完全耐王水、氢氟酸、浓盐酸、硝酸、发烟硫酸、沸腾的苛性钠溶液、氯气、过氧化氢等侵蚀；除某些卤化胺、芳香烃可使它轻微地溶胀外，酮类、醚类、醇类等有机溶剂对它均不起作用；此外，它耐气候性极好，不受氧或紫外光的作用，所以有“塑料王”之称。

由于聚四氟乙烯分子间相互作用力小，表面自由能低，故具有高度的不粘附性，即与其他材质的粘附性很差，从而使得它的耐环境介质腐蚀性能比较高。

聚四氟乙烯的耐高温、低温性能优于其他塑料，在230～260℃下可长期连续工作，在－80～－70℃保持柔性，应用温度为－200～260℃。其摩擦系数极小，并具有很好的自润滑性能。但它经不起熔融态的碱金属、三氟化氯及元素氟的腐蚀。

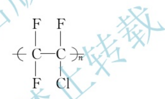
由于聚四氟乙烯具有优良的耐腐蚀性能，所以，它在化工防腐工程中逐渐得到应用。但由于聚四氟乙烯缺乏刚性，机械强度不太高，故不宜作为化工设备的结构材料。加上聚四氟乙烯的粘接和焊接性不好、加工成型工艺复杂等缺陷，其应用仍受到一定限制。目前主要把它用作衬里材料，可以采用涂层或板衬的形式。目前国外推广使用的是聚四氟乙烯薄板衬里。聚四氟乙烯除用作衬里材料外，也用作管道、配件、阀、丝扣密封用的生料带等(图7.6(a))。近年来也制成热交换器使用。在机械工业上，可用作各种垫圈、密封圈和自润滑耐磨轴承、活塞环等。


(a) 聚四氟乙烯管材


(b) 聚三氟氯乙烯棒材

图7.6 氟塑料的应用

聚三氟氯乙烯的结构为



$$-\!\!\left[\begin{array}{c}F\\|\\C\\|\\F\end{array}-\begin{array}{c}F\\|\\C\\|\\Cl\end{array}\right]_n$$

聚三氟氯乙烯具有优良的耐腐蚀性能，能耐强酸、强碱以及强氧化剂的腐蚀。但其分子结构中存在着C—Cl键，使之对某些化学介质不稳定，如在高温下，浓硝酸、发烟硫酸、浓盐酸、氢氟酸及强氧化剂都会使之破坏。与140℃的氯磺酸长期作用以及熔融的苛性碱都会使之不稳定。此外液氯、溴、有机卤化物及芳香族化合物能使之溶胀。

由于聚三氟氯乙烯在它的熔点(208～210℃)以上有一定流动性，可以应用注射、挤压或模塑的方法加工成制品，如泵、阀、棒和管等(图7.6(b))，也可与有机溶剂配成悬浮液，以制备设备用的耐腐蚀涂层。

聚全氟乙丙烯是四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物，其中四氟乙烯的含量为82%～83%，六氟丙烯的含量为12%～17%(质量比)，聚全氟乙丙烯是一种改性的聚四氟乙烯，除耐热性稍次于聚四氟乙烯外，它具有聚四氟乙烯的优良性能，如极高的化学稳定性、低的摩擦因数、良好的力学性能等。突出的优点是熔融温度为274～296℃，比聚四氟乙烯低，熔体黏度低，高温下的流动性比聚三氟氯乙烯好，易于加工成型。可以用模压、挤压和注射等成型方法制造各种板、管、零件等，也可采用其粉料或分散液制得耐腐蚀涂层，其喷涂工艺与聚三氟氯乙烯相同，但塑化温度较高，需要(360±10)℃。

聚全氟乙丙烯在化工防腐蚀中的应用，除喷涂一些阀门、泵叶轮、管件等外，还可用作热交换器，主要是将它制成薄壁细管，以克服传热系数小的缺点，再与聚四氟乙烯做成管束式热交换器。

5）氯化聚醚

氯化聚醚又称聚氯醚，是一种线型、结晶、非极性的高聚物，结构式为

$$\left[CH_2 - \underset{\underset{CH_2Cl}{|}}{\overset{\overset{CH_2Cl}{|}}{C}} - CH_2O \right]_n$$

氯化聚醚的耐蚀性很高，仅次于聚四氟乙烯，除发烟硫酸、发烟硝酸、较高温度的双氧水、酯、酮、苯胺等极性大的溶剂外，它能耐大部分酸、碱和烃、醇类溶剂及油类的作用，其吸水性极低。因此常用于制造设备零部件，如泵、阀门、轴承、化工管道、衬里、齿轮及各种精密机械零件，也可制成保护涂层，还可作隔热材料。

2. 热固性塑料

在防腐蚀工程中应用的热固性塑料品种主要有酚醛树脂、环氧树脂和呋喃树脂等，有机硅塑料也是热固性的塑料之一。

1）酚醛树脂

酚醛塑料是酚醛树脂与一定的添加剂制成的热固性塑料。酚醛树脂是以酚类和醛类化合物为原料，在催化剂作用下通过缩聚反应得到的一类树脂的统称。通常采用苯酚和甲醛为原料生产酚醛树脂。

酚醛树脂是由仅含一个碳原子的亚甲基($-CH_2-$)把刚性苯环连接构成的，含有大量的极性羟基，因此链节的旋转很困难，分子的柔顺性很差，刚性大，故酚醛树脂显得硬而脆。酚醛塑料具有较高的机械强度和刚度，良好的介电性能、耐热性(使用温度为 120～150℃)，较低的摩擦系数。常用来制作各种电器的绝缘零部件、汽车刹车片及铁路闸瓦等。

由于酚醛树脂是网状立体结构，其分子链是由 C—C 键构成，因此在各种化学介质中较为稳定，如它在非氧化性酸中很稳定。酚醛塑料适用于任何浓度的盐酸、醋酸、60%磷酸、磺酸(80℃)、柠檬酸(60℃)、20%～50%硫酸、90%硫酸(室温)，氯水、蚁酸、亚硫酸、10%溴化氢、脂肪酸、草酸、苯甲酸、硼酸等酸液；适用于汽油、苯、甲醇、乙醇、丁醇、丙酮、甲醛、二氯乙烷、四氯化碳、甲苯、二甲苯等溶剂；适用于氯化钠、氯化钙、氯化铵、硫酸铵、镁盐、钡盐、铁盐、铝盐等。酚醛增强塑料不耐氧化性硝酸、铬酸、浓硫酸、强碱(如氢氧化钠、氢氧化钾)的腐蚀。在化工上酚醛树脂常用来制作各种耐酸泵、管道和阀门等，利用酚醛树脂与合成纤维复合而成的增强塑料既可用于制作化工设备，又可用作其他材质设备的内衬材料。

2）环氧树脂

环氧塑料是由环氧树脂和各种添加剂混合而制成的。环氧树脂的分子结构是以分子链中含有活泼的环氧基团为特征，环氧基可以位于分子链的末端或中间。由于分子结构中含有活泼的环氧基团，使它可与多种类型的固化剂发生交联反应而生成不溶、不熔的具有三维结构的体型聚合物。

环氧树脂的品种很多，但工业上产量最大的环氧树脂品种是缩水甘油醚型环氧树脂，其中以二酚基丙烷(简称双酚 A)与环氧氯丙烷缩聚而成的二酚基丙烷型环氧树脂(简称双酚 A 型环氧树脂)为主要产品。

环氧树脂具有较高的机械强度、高的介电强度及优良的绝缘性能，具有突出的尺寸稳

定性和耐久性且耐霉菌，可在苛刻的热带条件下使用。

环氧树脂的分子链是由C—C键和醚键构成的，化学性质稳定，能耐稀酸、碱和某些溶剂。因其结构中含有的脂肪族羟基和碱不起作用，故其耐碱性能较酚醛树脂、聚酯树脂强。以胺固化的环氧树脂能耐中等强度的酸、碱，但耐氧化性酸(如浓硫酸、硝酸)的能力较差。未固化的环氧树脂对各种金属和非金属具有非常好的黏接能力，有“万能胶”之称。

环氧树脂可广泛用于各种涂料和胶粘剂。环氧塑料可作管、阀、泵、印刷线路板、绝缘材料、衬里和涂料，以及塑料模具、精密量具等。

3) 有机硅树脂

常用的有机硅塑料主要是由有机硅单体经水解缩聚而成的，为体型结构。大分子链由Si—O—Si键构成，有较高键能，所以耐高温老化和耐热性很好，可在250℃长期使用；耐低温(−90℃)、耐辐射、憎水防潮、耐磨、耐候性、电绝缘性能好；能耐稀酸、稀碱、盐、水腐蚀，对醇类、脂肪烃和润滑油有较好的耐蚀性；但耐浓酸及某些溶剂如四氯化碳、丙酮和甲苯的能力差。此外，制品强度低，性脆。有机硅塑料主要用于电绝缘方面，尤其用于制作既耐热又绝缘和防潮的零件，也作耐高温和抗氧化涂层。

4) 呋喃树脂

分子结构中含有呋喃环的树脂称为呋喃树脂，主要有糠醇树脂、糠醛-丙酮树脂、糠醛-丙酮-甲醛树脂3种。呋喃树脂中含有呋喃环、双键、羰基及其相邻碳原子上的活泼氢，因此在碱和酸的催化作用下，可以通过打开双键活性基团、失水等交联反应而形成不溶、不熔的网状结构。

固化了的呋喃树脂结构基本上是由C—C和C—O键所组成，分子中又不含能与酸或碱作用的基团，因此表现出良好的耐酸、耐碱性能，可在酸、碱交替的介质中使用。但由于分子中还留有一部分双键，易被氧化剂所氧化，因此，它对强氧化性酸(如浓硫酸、硝酸)及其他氧化性介质是不耐蚀的。

呋喃树脂优异的耐化学腐蚀性使其在防腐蚀领域应用广泛，应用形式有涂料、增强材料、胶泥等。

7.2.2 橡胶

1) 天然橡胶

天然橡胶是由橡胶树割取的胶乳制成的，主要成分为顺式−1，4—聚异戊二烯。天然橡胶是线形结构，力学性能较差，主链上含有较多的双键，易于被氧化，所以要进行硫化处理，使其大分子链之间得到一定程度的交联，从而使其弹性、强度、耐腐蚀性等得到改善。根据硫化程度的不同，可分为软橡胶、半硬橡胶和硬橡胶，含硫量越多，橡胶越硬。软橡胶弹性好，耐磨、耐冲击，但耐蚀性、抗渗性则比硬橡胶差；硬橡胶因交联度大，所以耐腐蚀性、耐热性及强度比软橡胶好，但耐冲击性不如软橡胶。

天然橡胶对非氧化性酸、碱、盐溶液的抗蚀能力很好，但不耐硝酸、铬酸和浓硫酸等氧化性酸的腐蚀，也不耐石油产品和酮、酯、烃、卤代烃等溶剂腐蚀。在防腐工程中主要作设备衬里，硬橡胶还可作整体设备如管、阀、泵等。

2) 丁苯橡胶

丁苯橡胶是丁二烯和苯乙烯的共聚物，在合成橡胶中产量最大。随硫化程度不同，可

制成软胶和硬胶，硬胶的耐蚀性较好。它对强氧化性酸以外的多种无机酸、碱、盐、有机酸、氯水等有良好的抗蚀性。软胶不耐醋酸、甲酸、乳酸、盐酸及亚硫酸腐蚀。耐油性不好，但耐磨损，且和金属的粘接良好，主要用作槽和管的衬里。最高应用温度为77～120℃，最低是－54℃。丁苯橡胶的耐蚀性接近天然橡胶，可作天然橡胶的代用品。

3）氯丁橡胶

氯丁橡胶是2—氯—1，3—丁二烯的聚合物。其物理、力学性能与天然橡胶相似，但其耐热性、耐氧和臭氧、耐光照、耐油、耐磨性都超过天然橡胶。耐辐射，对稀非氧化性酸和碱耐蚀，不耐氧化性酸、酮、醚、酯、卤代烃和芳烃等溶剂腐蚀。耐燃性好，耐高温可达93℃，耐低温至－40℃。可做涂料和衬里。

4）丁腈橡胶

丁腈橡胶是丁二烯和丙烯腈的共聚物。其强度接近天然橡胶，耐磨性和耐热性良好，耐低温性能和加工性能也良好。具有良好的耐油性，其耐油和耐有机溶剂性能超过丁苯橡胶，而其耐腐蚀性能与丁苯橡胶相似。广泛用于接触汽油及其他油类的设备。

5）硅橡胶

硅橡胶是二甲基硅氧烷与其他有机硅单体的聚合物。主链只含硅和氧原子，不含碳原子。它的特点是既耐热又耐寒，是工作范围最大的橡胶材料，在－100～350℃时保持良好性能，对臭氧、氧、光和气候的老化作用有很强的抵抗能力，电绝缘性能优良。其缺点是强度和耐磨性比其他橡胶差，耐酸、碱性也差，且价格较高。硅橡胶主要用于飞机和宇航中的密封件、薄膜、胶管等，也用于电线、电缆、电子设备等方面。

6）氟橡胶

氟橡胶是含氟原子的橡胶的通称。它具有优良的耐高温，耐酸、碱、盐性能，耐强氧化剂，但耐溶剂性不及氟塑料。使用温度－50～315℃。氟橡胶价格较高，主要用于飞机、导弹、宇航方面，作胶管、垫片、密封圈、燃烧箱衬里，在化工方面用于耐高温和强腐蚀环境。

7.2.3 涂料

涂料俗称油漆，它是一种有机高分子胶体的混合物溶液或粉末，涂装在物体表面上，能形成一层附着牢固的涂膜，具有保护、装饰、标志和特殊功能的作用。

涂料一般由三大部分组成，即主要成膜物质、次要成膜物质，辅助成膜物质。这三大部分不是所有涂料都必须含有的。主要成膜物质是不可缺少的组成，是形成涂膜的基础物质，用于粘接其他组分，牢固附着于被涂物表面，形成连续固体涂膜，决定涂料及涂膜的基本特征。按主要成膜物质不同将涂料涂层分为油基涂料和树脂基涂料。目前大多数涂料以合成树脂作为主要成膜物质。

次要成膜物质主要为颜料(如着色颜料、防锈颜料和填充颜料等)、填料，它不能离开主要成膜物质单独成膜。常用颜料有钛白粉、滑石粉、铁红、铅黄、铝粉、锌粉等，除具有着色、遮盖、装饰作用外，还能改善涂膜的性能(如防锈、抗渗、耐热、导电、耐磨等)，降低成本；辅助成膜物质也称涂料助剂。它是由溶剂、稀释剂、助溶剂等稀料以及增韧剂、催干剂、交联剂、固化剂、乳化剂、润滑剂、稳定剂、防冻剂等各种功能性添加剂组成。辅助成膜物质一般含量很少，主要作用是溶解成膜物质，改变涂料的工艺性能及涂膜的物理、化学和力学性能，如调整涂料黏度、改善涂刷阻力、调整成膜速

率等。

从涂料的防护作用来看，常分为防锈涂料和防腐蚀涂料两大类。防锈涂料一般作为底漆使用，其颜料和填料系统可分为铅系、铬酸盐系、锌粉及无毒颜料 4 类，它们经过与涂层成膜物质的反应或与金属底材的化学及电化学反应而具有防蚀功效。防腐蚀涂料主要作面漆使用，应用较广的防腐蚀涂料的成膜物质主要有环氧树脂、聚氨酯树脂、沥青、氯化橡胶等含氯聚合物、酚醛树脂、醇酸树脂、丙烯酸树脂、有机硅树脂、氟碳树脂、生漆以及干性植物油等。

1. 防锈涂料

防锈涂料包括物理防锈涂料和化学防锈涂料等，物理防锈涂料有铁红防锈漆、云母氧化铁防锈漆、铝粉防锈底漆、氧化锌防锈漆、石墨防锈漆。化学防锈涂料有红丹防锈漆、锌黄防锈漆、磷酸盐-铬酸盐防锈漆、偏硼酸钡防锈漆等。以下简单介绍几种。

1）铁红防锈漆

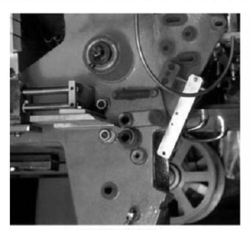
铁红防锈漆是由铁红及少量锌黄、磷酸锌、氧化锌等化学防锈颜料和油基、醇酸树脂、环氧树脂、乙烯树脂等漆基组成的。铁红的性质稳定，遮盖力强，颗粒细，在涂层中能起到很好的封闭作用，但其本身不能起到化学防锈的作用，锌黄等少量化学防锈颜料的加入可提高其防锈能力。这种防锈漆具有无毒、耐候、价格低廉、施工方便等优点，在石油、化工、建筑、船舶、桥梁、大型机械等各个方面均有广泛的应用(图 7. 7(a))。

2）氧化锌防锈漆

氧化锌又名锌白，是一种白色粉末，由不定形或针状的小颗粒组成。具有耐热、耐光、耐候、抗粉化的特点。漆用锌白中还含有 35%及 50%的碱式硫酸铅，其防锈能力较纯氧化锌好，且不易变稠。氧化锌防锈底漆是由锌白、铅白和油基性漆料等制成的。涂膜干燥快，耐久性好，通常用于室内外金属构件的防蜡打底。

3）红丹防锈漆

红丹亦称铅丹，含有 97%以上的四氧化三铅。以红丹为主体配制的各种防锈漆，涂膜坚韧、附着力好、耐水、防锈性能优异(图 7.7(b))。红丹防锈的主要原因是红丹产生的 Pb^{2+} 离子与 Fe^{2+} 离子置换和与空气中的硫酸根离子发生化学反应。红丹防锈漆的主要缺点是对铅的消耗大、有毒。红丹防锈漆一般由红丹分别和油料、酯胶、油性酚醛树脂、环氧树脂等配制而成，为满足某些要求，同时也添加一定量的锌黄。



(a) 铁红防锈漆



(b) 红丹防锈漆

图 7.7　防锈漆涂装实例

4）磷酸盐-铬酸盐防锈漆

磷酸盐-铬酸盐防锈漆一般由磷酸锌、四盐基锌黄、铬酸锶、滑石粉和醇酸树脂漆料配制而成。在不宜使用红丹防锈漆或表面处理不净时，常用这种防锈漆。

应用磷酸锌的最大优点是对漆料的选择范围较广，一般在油基、醇酸、硝基、环氧等漆料中均可使用，在水性漆料中也可应用。它的最大缺点是单独使用时体积浓度必须很高，而且效果也不理想。和四盐基锌黄、铬酸锶、氧化锌等配合使用时，防锈性和抗起泡性均有较大改善，适于在各种工业大气中应用。

2. 防腐蚀涂料

防腐蚀涂料是直接和腐蚀介质接触的面漆，按照成膜物质分主要有环氧类、聚氨酯类、橡胶类、酚醛类等。下面仅对聚氨酯类和氯化橡胶防腐蚀涂料予以简要介绍。

1）聚氨酯类防腐蚀涂料

聚氨酯涂料就是结构中含有一定数量氨基甲酸酯链节的涂料。通常是由异氰酸酯和含羟基的化合物反应而得的。

聚氨酯涂料具有多种优异性能，它有极好的物理、力学性能，有优异的防腐蚀性能，施工范围广，配方可调范围大，具有良好的电绝缘性，可做漆包线漆。

2）氯化橡胶防腐蚀涂料

氯化橡胶是由天然橡胶经氯化而得的白色粉末状产品，其性能受原料橡胶和氯含量的影响。与其他树脂如醇酸树脂以及增塑剂拼用，可配制成各种类型的氯化橡胶防腐蚀涂料。由于树脂结构中无活性基团，故化学性质稳定良好。但和一般含卤树脂一样，光稳定性不佳，常需加入光热稳定剂。氯化橡胶防腐蚀涂料主要用于石油化工设备内壁防腐，也可用于化工大气防腐蚀和水下建筑等的防腐蚀。

7.2.4 聚合物基复合材料

目前，在防腐蚀工程领域里，主要应用纤维增强塑料基复合材料。

1）玻璃纤维增强塑料

玻璃纤维增强塑料又称玻璃钢。它是以酚醛树脂、环氧树脂、聚酯树脂、呋喃树脂为基体，以玻璃纤维为增强相，通过手糊、模压、喷射成型等成型工艺制成的复合材料。它质轻、比强度高、耐腐蚀、电绝缘性好，是在各种复合材料中应用最广泛的一种耐蚀结构材料。一般来说，玻璃钢的耐蚀性主要取决于基体树脂的耐蚀性，因此要根据使用环境选用合适的树脂作为基体。例如，环氧树脂耐酸、碱腐蚀；酚醛树脂则耐水介质的侵蚀。玻璃纤维的耐蚀性对玻璃钢的耐蚀性也有影响。玻璃纤维耐除氢氟酸、热磷酸以外的几乎所有无机酸、有机酸的腐蚀，但其耐碱性较差。所以即使以耐碱性较好的环氧树脂为基体的玻璃钢，在碱性介质中也可能受到腐蚀。玻璃钢的耐蚀性还与树脂与纤维之间粘接的好坏有关。结合不好时在界面处会留有孔隙，使水和腐蚀介质易渗入材料内部，从而影响甚至破坏材料的耐蚀性。

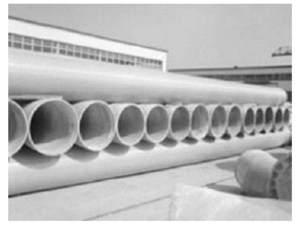


图 7.8 玻璃钢管道

玻璃钢常用来制造整体耐蚀设备、管道和零部件，也可作设备的耐蚀衬里和隔离层(图7.8)。

2）碳纤维增强塑料

碳纤维具有比强度高、比刚度高、导热性好、热稳定性高、耐腐蚀性好等优点。碳纤维可与环氧、酚醛、不饱和聚酯等树脂复合而成增强塑料。它不仅保持玻璃钢的许多优点，而且在许多性能方面还超过了玻璃钢，是目前比强度和比模量最高的复合材料之一.在抗疲劳、抗冲击、减摩耐磨、耐热、自润滑、耐蚀性等方面都有显著优点。在航空航天工业应用广泛，如宇航飞行器外表面防护层，发动机叶片，卫星壳体，机翼大梁等承载、耐磨以及耐热零部件。在防腐蚀领域，主要用来制作管道、容器、泵、动力密封装置的零部件。

7.3 耐蚀无机非金属材料

7.3.1 天然耐蚀硅酸盐材料

天然耐蚀硅酸盐材料是由各种硅酸盐、铝硅酸盐及含有其他氧化物的 SiO_2 组成的，是化工防腐的重要材料之一。用它制成的石块在化工上用作地面、地沟和设备的防腐蚀面层；用它制成的粉料、砂子、石子是耐酸胶泥和混凝土的主要填料。天然耐蚀硅酸盐材料主要有花岗岩、石英岩、安山岩、文石和石棉等。

1）花岗岩

花岗岩中平均含有 $w(SiO_2)=70\%\sim75\%$，$w(Al_2O_3)=13\%\sim15\%$以及质量分数为7%～10%的碱及碱土金属氧化物；主要矿物组成为长石和石英。

花岗岩耐酸(除氢氟酸和高温磷酸外)性好，耐碱、耐风雨侵蚀和耐冻能力也较好。但其热稳定性不高，使用温度不超过200～250℃，且质地不均。花岗岩常用来砌筑硝酸和盐酸的吸收塔、贮槽、电解槽、碘和溴生产中的设备以及作为耐酸地面、沟槽的面层和设备的基础。小块和粉状的花岗岩用作耐酸水泥和混凝土的填充物。

2）石英岩

石英岩是由结晶形二氧化硅(石英)被非晶形二氧化硅胶结而成的一种变质岩，特点是二氧化硅含量很高(90%～99%)。石英岩非常致密，几乎没有孔隙，耐酸度大于98%，也有一定的耐碱性，并且因所含石英的线膨胀系数很小，其热稳定性亦较高。但石英岩的硬度很高，不易加工，因而未能很好应用。破碎及粉碎的石英岩是耐酸水泥和混凝土的良好填料。

3）石棉

石棉是纤维状含水硅酸镁矿物的总称。主要有蛇纹石棉(温石棉)和角闪石棉(蓝石棉或青石棉)两种。蛇纹石棉蕴藏量大，占石棉开采量的95%以上，其化学组成主要是含水硅酸镁，SiO_2 的质量分数为38%～44%。它不耐酸，在硫酸、盐酸和硝酸中的溶解度达60%，对碱稳定，脆性较大，一般用作绝热和耐火材料。

角闪石棉的化学组成主要是含水钙镁硅酸盐，SiO_2 质量分数为51%～61%，其纤维有伸缩性和韧性，具有耐火性、耐酸性(除氢氟酸和氟硅酸外)，但纤维太短。

石棉的使用温度为600～800℃，超过800℃就会丧失其弹性和强度。由于石棉耐火、耐酸(角闪石棉)、耐碱(蛇纹石棉)、导热系数小、纤维强度高，可加工成织物。主要用作法兰垫片、填料、滤布等，此外还作塑料的加强填料，著名的品种有酚醛石棉塑料。

7.3.2 铸石

铸石是利用分布广泛的天然岩石——玄武岩、辉绿岩或某些工业废渣为主要原料，经配料、熔化、浇铸成型、结晶、退火工艺过程形成的一种工业材料。铸石中含有二氧化硅、氧化铝、氧化钙、三氧化二钛、氧化亚铁和少量的二氧化钛、氧化钾、氧化钠、氧化锰和三氧化二铬等。它的特性是耐磨、耐腐蚀，并且具有优良的绝缘性和很高的抗压强度，可以广泛地应用于许多工业生产设备中，特别是在那些承受剧烈磨损和酸碱侵蚀的部位，以此代替各种黑色金属、有色金属、合金材料及橡胶等。其耐磨性比锰钢高5～15倍，比一般碳钢高十几倍，耐腐蚀性比不锈钢、铅和橡胶高得多，使用铸石制品不但可以节约大量金属材料，而且还能延长设备寿命。

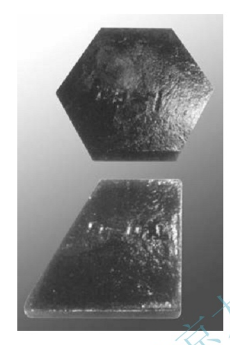


图7.9 铸石

作为一种工业材料，铸石制品在力学性能上有许多缺点。例如，其抗冲击强度较差，在受到较大负荷的冲击时易被击破；其热稳定性差，在急冷急热的条件下容易炸裂。

铸石制品的品种很多，有板材、管材、粉、球以及各种异型产品(图7.9)。除了大量用于化工、冶金、矿山等工业部门外，还可用于纺织、食品、造纸等轻工业部门。

铸石的突出特性表现在其耐腐蚀性方面。例如，生产氨基乙酸的稀释锅，衬4mm厚的铅板只能用3～5个月，改用辉绿岩铸石做衬里后，使用10年还完好。

7.3.3 陶瓷

陶瓷是以天然或人工合成的化合物粉体为原料，经成型和高温烧结制成的无机非金属材料。在腐蚀工程中主要应用的有化工陶瓷、高铝陶瓷和氮化硅陶瓷等。

1）化工陶瓷

化工陶瓷又称耐酸陶瓷，是以天然硅酸盐矿物为原料而制成的，属于普通陶瓷。其原料广、成本低、用量大。主要成分为$w(SiO_2)=60\%\sim70\%$，$w(Al_2O_3)=20\%\sim30\%$，含有少量CaO、MgO、Fe_2O_3、K_2O等，所以它能耐各种浓度的酸(氢氟酸和热磷酸除外)和有机溶剂的腐蚀，但耐碱性较差。在化工陶瓷表面可通过上一层盐釉，来进一步提高其抗渗透和耐蚀性。化工陶瓷主要用于制作耐酸管道、容器、瓷砖和塔器等。因其强度低、性脆、导热性差，所以不易在机械冲击和热冲击场合使用。

2）高铝陶瓷

高铝陶瓷是指在以Al_2O_3和SiO_2为主要成分的陶瓷中，$w(Al_2O_3)$在46%以上的陶瓷。当$w(Al_2O_3)$为90.0%～99.5%时，称为刚玉瓷。Al_2O_3含量越高，陶瓷的力学和化学性能越好。因Al_2O_3具有酸碱两重性，所以高铝陶瓷可耐包括浓硫酸、浓硝酸和氢氟酸在内的各种无机酸的腐蚀，其耐碱性也较好。高铝陶瓷主要用于制作耐蚀、耐磨零部件，

如轴承、活塞、阀座、泵的叶轮等。

3）氮化硅陶瓷

氮化硅陶瓷是一种新型的工程陶瓷材料。它的特点是热胀系数小，耐温度急变性好；硬度高，摩擦系数小，并有自润滑性，因此其耐磨性极好；强度较高，并在高温下（1200～1350℃）仍可保持强度不变；是极好的电绝缘材料。氮化硅能耐除氢氟酸外的所有无机酸和某些碱溶液的腐蚀；抗氧化温度可达1000℃；它还耐Al、Zn、Pb、Ag、Cu等有色金属熔体的侵蚀。氮化硅可用来制作有耐蚀、耐磨要求的机械密封环、球阀和有耐高温要求的热电偶管及高温防护涂层等。

7.3.4 玻璃

玻璃是非晶的无机非金属材料，其主要成分是SiO_2、碱金属和碱土金属氧化物以及Al、Zn、Pb、P等氧化物。SiO_2含量增加，碱金属氧化物含量降低，均使玻璃的稳定性提高。在防腐蚀领域中应用较多的玻璃是石英玻璃、硼硅酸盐玻璃和低碱无硼玻璃，以后两者应用较多。

1）石英玻璃

石英玻璃是由各种纯净的天然石英熔化而成的。它是最优良的耐酸材料，除氢氟酸、热磷酸外，无论在高温或低温下，对任何浓度的无机酸和有机酸几乎都耐蚀，但耐碱性较差。温度高于500℃的氯、溴、碘对它也不起作用。它的热胀系数很小，热稳定性高，长期使用温度达1100～1200℃，短期使用温度可达1400℃。由于其熔制困难，成本较高，目前主要用于制造实验室仪器及特殊高纯度产品的提炼设备。

2）硼硅酸盐玻璃

硼硅酸盐玻璃是把普通玻璃中的R_2O(Na_2O、K_2O)和RO(CaO、MgO)成分的一半以上用B_2O_3(一般其质量分数不大于13%)置换而成。B_2O_3的加入不仅使玻璃具有良好热稳定性和灯工焊接性能，而且使其化学稳定性也大为改善。除氢氟酸、高温磷酸和热浓碱溶液外，它几乎能耐所有的无机酸、有机酸及有机溶剂等介质的腐蚀。其最高使用温度达160℃，于常压或一定的真空下使用。它可用来制作实验室仪器，化工上的蒸馏塔、换热器、泵、管道和阀门等。

3）低碱无硼玻璃

低碱无硼玻璃的主要特点是不使用价格较高的硼砂，但由于低碱和铝含量的增加，保证了它的化学稳定性和强度。此种玻璃灯工焊接性能较差，但成本低廉，主要用作输送腐蚀性介质的玻璃管道。

7.3.5 混凝土

混凝土是砾石、卵石、碎石或炉渣等在水泥或其他胶结材料中的复合体。为了增加强度，通常内部加入钢筋，是用途最广泛的材料之一。在防腐蚀领域中应用较多的混凝土有耐碱混凝土、耐酸混凝土、硫磺混凝土和聚合物混凝土等。

通常所说的混凝土多指以普通硅酸盐水泥为胶结材料的水泥混凝土。普通水泥也称波特兰水泥，其中含有大量的氧化钙，呈碱性，所以对碱有一定的耐蚀能力。当它与具有较高耐碱性的石灰石类骨料相结合，并加入适当的外加剂等时，就制成了耐碱混凝土。耐碱混凝土对常温碱溶液有较强的耐蚀能力，其耐水性较好，但磷酸盐可与水泥中的钙作用，

引起混凝土的破坏。耐酸混凝土是以水玻璃(硅酸钠水溶液)为胶结材料的混凝土。除氢氟酸、热磷酸、高级脂肪酸及碱性介质外，它对其他无机酸和有机酸都具有良好的稳定性，特别适用于耐强氧化性酸的场合。但它在水的长期作用下会溶解，不适于长期浸水的工程。

硫磺混凝土是以改性硫磺为胶结材料的混凝土，其组织致密，孔隙率低，组成中又无水分子，因而有较好的抗水和抗冻能力。它具有优良的耐酸性，但细菌可氧化硫磺，从而使混凝土剥蚀；其耐火性也较差。

聚合物混凝土是以聚合物为胶结材料的混凝土，其孔隙率低，抗渗性好，但表面性能取决于聚合物的性质和服役的化学环境。聚合物混凝土广泛用于建筑物、地板、墙板及大型贮槽和管道。

本章小结

在工程材料中绝大多数为合金。合金的耐蚀性不仅取决于合金的成分、组织等内在因素，还取决于环境。提高合金耐蚀性的途径主要有：提高合金热力学稳定性、阻滞阴极过程、阻滞阳极过程以及使合金表面生成耐蚀性产物膜 4 种途径。常见的耐蚀金属材料有耐蚀低合金钢、不锈钢、铝及铝合金、铜及铜合金、镍及镍合金、钛及钛合金等。

高分子材料和无机非金属材料在一般情况下都是比较耐蚀的，尤其是无机非金属材料，应用于普通环境的耐蚀塑料有聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、酚醛塑料、环氧塑料等，氟塑料、氯化聚醚塑料和有机硅塑料是在特殊环境下使用的耐蚀塑料，它们属于特种塑料，性能优异。在橡胶中，硅橡胶和氟橡胶都属于特种橡胶，具有非常好的耐蚀、耐温等性能。无机非金属材料广泛应用于各种腐蚀环境中，比较常用的天然耐蚀无机非金属材料有花岗岩和石棉等，化工陶瓷是化工领域应用的主要陶瓷品种，高铝陶瓷的耐腐蚀性更好。在不同的应用领域使用的玻璃主要有石英玻璃、硼硅酸盐玻璃、低碱无硼玻璃等，它们都有各自的性能特点。普通混凝土的应用范围极广，它也有比较好的耐蚀性能，在不同环境中还有使用耐酸混凝土、硫磺混凝土和聚合物混凝土的，各种不同的混凝土各自的性能特点也不同，各有各自的应用范围。



一、填空题

1. 按照组织结构分类，不锈钢有：

(1) __________体不锈钢，代表型号有__________。

(2) __________体不锈钢，代表型号有__________。

(3) __________体不锈钢，代表型号有__________。

(4) __________型不锈钢，代表型号有__________。

2. 铝对__________性介质有较高的耐蚀性，并耐含__________污染的大气，但在海水、海洋大气及淡水中产生点蚀。

3. 有色金属钛的耐蚀原因主要是由于钛在__________介质中可以__________而耐蚀，铜在腐蚀电化学过程中是阴极的__________去极化，因此在__________条件下，铜的耐蚀性良好。

4. 铸石是__________，它的特征是__________。

二、名词解释

耐候钢、不锈钢的 $n/8$ 定律、双相不锈钢、酚醛树脂、环氧树脂、涂料、石英玻璃。

三、问答题

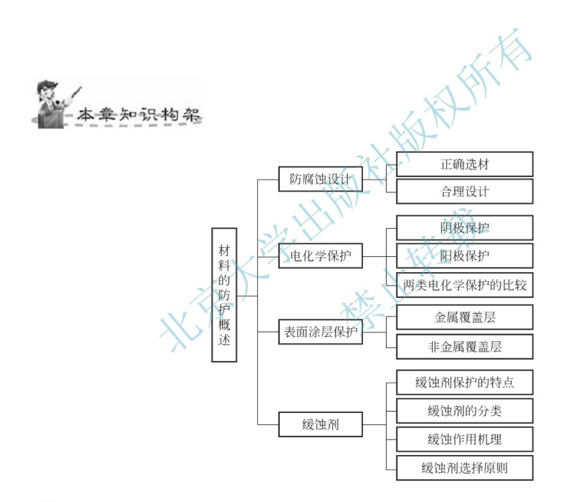
1. 金属(合金)提高耐蚀性的途径有哪些?
2. 哪些合金元素可以提高钢的耐大气腐蚀性能，分别起什么作用?
3. 试述硫酸露点腐蚀机理。
4. 海水中的不同部位对金属材料腐蚀有什么特点，合金元素对低合金钢在海水中的腐蚀有哪些影响?
5. 与其他类型不锈钢相比，双相不锈钢具有哪些特点?
6. 铝及铝合金的耐蚀性有什么特点，铝合金常见的腐蚀形式有哪几种?
7. 黄铜的两种特殊的腐蚀破坏形式是什么，有什么特点?
8. 试述钛及钛合金的耐蚀特点。
9. 镁及镁合金的腐蚀特点有哪些，影响因素包括什么?
10. 试述镍及镍基合金的耐蚀特点。
11. 耐腐蚀塑料都有哪些? 说明各自的特点。
12. 试述耐腐蚀橡胶都有哪些特点。
13. 耐蚀无机非金属材料都有哪些? 说明各自的应用范围。
14. 双相钢在耐蚀方面有何特点? 有什么缺点?

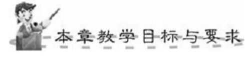
四、综合分析题

1. 试比较并分析铝合金与铜合金的耐腐蚀性。
2. 为什么 Al－Mg－Mn 比 Al－Cu－Zn－Mn 耐蚀性好? 据此分析说明向 Al 中添加 Fe 或 Cu 后合金的耐蚀性会不会受到影响，会受什么影响?

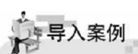
第 8 章

材料的防护概述





- 了解选材的原则及注意考虑的问题，掌握防腐蚀设计的基本内容。
- 理解阴极保护的原理和应用条件，掌握阴极保护参数，了解外加电流和牺牲阳极的阴极保护方法。
- 理解阳极保护原理，掌握阳极保护的参数，理解阴极保护和阳极保护的比较。
- 理解金属覆盖层的种类，掌握阳极性镀层和阴极性镀层的分类及注意问题；理解非金属覆盖层的分类及内容。
- 掌握缓蚀剂的定义、特点及分类，理解缓蚀剂的作用机理，了解缓蚀剂的选用原则。



导入案例

水电站大坝有大量金属结构件长期露裸在水中或暴露在大气环境下，受到泥沙、水流、水生物、大气等各种介质的腐蚀与磨损，其防腐蚀涂层及金属体遭到破坏，影响水电站的正常运行。三峡-葛洲坝水利枢纽是以防洪、通航、发电为主要效益的特大型水利工程，由溢流坝、电站大坝、船闸、非溢流坝等水工建筑物组成。大坝及电站建筑中有大量的闸门、拦污栅、门机、钢管、铁塔及闸门槽埋件等，每年汛期，来自长江上游的入库洪水带有大量泥沙，水中泥沙以悬移质为主。三峡-葛洲坝水利枢纽金属结构物的腐蚀按运行条件及环境主要分为水下腐蚀磨损与气蚀、水面干湿交替腐蚀、大气腐蚀等。在工程建造和运行管理上，对不同腐蚀环境下的水工金属结构物采用适宜的防腐蚀方法和维护措施，取得了较好的防腐蚀效果。

水下金属结构物的防腐蚀维修周期与水流含沙量大小、受磨损程度、受气蚀作用的强弱、运行过流时间的长短等因素有关。一般情况下，水下金属结构物每隔8～10年需要进行一次全面的检修和防腐蚀。闸门槽结构也要结合闸孔检修，同时进行维修和防腐蚀保护，其中检修闸门槽金属埋设件的防腐蚀保护必须在水下进行，施工难度大，其适时的防腐蚀工作十分重要，否则，闸门槽的金属埋设件一旦被腐蚀损坏将难以修复。水下腐蚀磨损环境下金属结构物的防腐蚀主要采取涂层保护方式。高速水流区的金属结构物使用环氧金刚砂涂层防腐蚀保护，具有极好的抗冲磨耐腐蚀效果，防腐蚀成本也适中。热喷碳化钨层保护具有很好的抗冲磨耐腐蚀效果，可用于水轮机叶片表层保护，也可在一些高速水流区、不易更换维修的闸门平面轨道钢板等金属结构物上使用。

静水中或小流速环境下的闸门体宜采用热喷锌加涂料封闭的防腐蚀方法，也可以采用底涂层无机富锌或环氧富锌涂料、面涂层耐磨环氧类涂料的防腐蚀方法。

大气环境下金属结构物的防腐蚀以有机涂料层为主。金属结构物外表采用底涂层环氧富锌涂料、中涂层环氧云铁防锈涂料、面涂层丙烯酸聚氨酯涂料的保护方法能够取得比较好的防腐蚀和设备装饰效果。三峡-葛洲坝水电站对门机、清污机械等设备的防腐蚀使用环氧类涂料作底涂层和丙烯酸聚氨酯涂料作面涂层，其防腐蚀效果良好，设备运行5年后，有机涂料涂层无脱皮、起泡、粉化现象，且色感仍饱满。环氧类涂料、特别是环氧富锌涂料作为底涂层具有良好的附着力，与金属面接合力好；丙烯酸聚氨酯涂料用作面涂层，涂料价格适中，耐候保色性好，在大气环境下能起到较好的防腐蚀效果，而且金属设备表面的装饰性也很好。氯化橡胶涂料用作面涂层也有较好的耐候性，且价格也低。

问题：

(1) 在水下和大气环境中如何选择涂层?

(2) 通过材料阅读，试总结选择涂料的常见原则。

资料来源：王立军. 水电站大坝金属结构物的防腐蚀措施及效果. 材料保护，2005(2).

研究腐蚀机理，探讨腐蚀规律，了解腐蚀发生的原因及影响腐蚀的因素，主要目的就是找出高效简便、切实可行的防止构件或设备腐蚀的有效措施，达到防蚀、减蚀、缓蚀、免蚀的目的，以控制腐蚀造成的破坏，延长构件或设备的使用寿命。由于腐蚀本身的复杂性，腐蚀防护技术涉及范围很广，内容十分丰富。实践中应用范围最广的腐蚀防护措施有

正确选材和合理设计、电化学保护、表面保护、缓释剂等。

8.1 防腐蚀设计

防腐蚀设计是材料腐蚀与防护研究中一个非常重要的课题。大量实验和实践证明，通过正确选材和周密的防腐蚀设计可以减少和避免腐蚀的发生。为了保证设备长期安全运转，合理选材、正确设计、精心施工、良好的维护管理等密切结合是十分重要的。防腐蚀设计就是预防腐蚀破坏和损失而进行的设计。在进行防腐蚀设计前，必须首先了解构件或设备所处的腐蚀环境和可能出现的腐蚀问题，即必须了解造成腐蚀的环境因素；其次要了解构件或设备的运行状态及设计寿命，材料受载的类型及水平，以判断有无发生应力腐蚀及腐蚀疲劳的危险。在做好充分的调查研究及掌握必要的资料信息后，才能展开正式的设计过程。防腐蚀设计包括正确选材和合理设计。

8.1.1 正确选材

1. 正确选材基本原则

在工业设计中，正确选材是设计的重要组成部分。正确合理选材是十分重要而又相当复杂的技术，是防腐蚀设计成功与否的关键一环。材料选择不当，是造成腐蚀破坏的主要原因。选材的目的就是要选择一种经济耐用的材料，也就是需要从材料性能、环境介质、材料价格、设备寿命、检修周期、维护和检修费用、停产损失、废品价值等方面综合考虑，选择符合条件的最佳材料。在选材时，除考虑材料的力学性能、耐热性能、电性能以满足工程结构上的要求外，尤其应该重视材料在不同环境下的耐腐蚀性能。通常选材应遵循如下基本原则。

1）材料的耐蚀性能要满足设备或构件使用环境的要求

对选择材料要查明其对哪些腐蚀环境具有敏感性，即根据环境条件选择合适的材料。通常在干燥的环境里许多材料都能使用，通常不需要采用保护措施；在大气甚至被污染的大气环境下，像不锈钢和铝合金这样的一些金属材料，可以不加保护，铜和铝也有较长的寿命；在较苛刻的潮湿环境如海洋环境中，采用相对廉价的结构材料，并提供辅助性的保护，而不采用更昂贵的材料，这样是比较经济的；对于更苛刻的环境，在大多数情况下，采用耐蚀材料比采用较廉价材料附加昂贵的保护更可取。

常见金属在不同腐蚀介质中的应用有：铝用于非污染性大气；含铬合金用于氧化性溶液；铜及其合金用于还原性和非氧化性介质；哈氏合金用于热盐酸；铅用于稀硫酸；蒙乃尔合金用于氢氟酸；镍及镍合金用于还原性和非氧化性介质；不锈钢用于硝酸；钢用于浓硫酸；锡用于蒸馏水；钛用于热的强氧化性溶液；钽用于除氢氟酸和烧碱溶液外的介质。

上述并不代表材料和腐蚀介质的唯一组合，在许多情况下可以使用更便宜或更耐腐蚀的材料。

通常在要求吸水性低、耐霉菌和微生物腐蚀，在所工作温度范围内性能稳定，和别的材料相容，耐火、耐电击穿，易于脱气并且抗风化时，可以选用非金属材料。

2）材料的物理、机械和加工工艺性能要满足设备或构件的设计与加工制造要求

结构材料除具有一定的耐蚀性外，一般还要具有必要的力学性能(如强度、硬度、耐磨性、弹性、伸长率、塑性、冲击韧性、疲劳性能等)、物理性能(如耐热、导电、导热、光、磁及密度、相对体积质量等)及工艺性能(如加工、铸造、焊接性能等)。例如，泵材要求具有良好的耐磨性和铸造性；换热器用材要求具有良好的导热性；大型设备用材往往要求有良好的可焊性。

3) 整个设备的材料应统筹综合考虑

选材时，不应只孤立地考虑一个设备或部件，而应同时考虑与其相关联设备的材料。如果不同金属相互接触，就会构成电偶，促进阳极金属腐蚀。在实际中，不可能完全避免不同类材料间的接触，这时，首先应尽量选择能组成一对或一组相容的材料。当不相容的金属连接不可避免时，要对它们进行有效地绝缘隔离，即使在不易导电的介质中也应如此，并且隔层要有足够的厚度和覆盖面。对于关键性零部件和不容易维护的部件或修护成本相对高一些的零部件，应该选用耐腐蚀性能高的材料。综合考虑，有时牺牲材料的某些性能以满足耐腐蚀性能的要求也是必要的。

4) 力求最好的经济效益和社会效益

腐蚀及其防护与经济问题是密切相关的。一般大型连续生产设备总希望寿命长、检修次数少，所以宁愿采用成本高耐蚀性强的金属。但是短期运转设备，如中间试验设备和小型、间断操作设备以及一些容易更换的零部件，则可选用成本低、耐腐蚀性能也较低的材料。当然大型设备也不是寿命越长越好。例如，设计一座桥梁的预期寿命是100年，设计一套化工设备则因生产工艺在短期内可能革新，预期寿命可比估计的更新周期短些，在这种情况下，如设备的寿命超过更新周期，显然是浪费。

材料的来源是个现实问题。一种更好的材料如果不能及时供应，由于延误生产所造成的损失，通常比用其他能及时供应的替代材料生产所造成的损失大。通常，在保证其他性能和设计的前提下，要优先考虑国产的、价廉质优的、资源丰富的材料；在可以用普通结构材料(如钢铁、非金属材料等)时，不采用贵金属；在可以用资源较丰富的铝、石墨、玻璃、铸石等时，不采用不锈钢、铜、铅等；在其他性能相近的情况下，不选用会引起环境污染的材料。

由此可见，正确选材不仅需要有关的科学技术知识，还要有经济核算观点，熟悉各类材料和设备的市场动态。如能做好选材工作，将从严重的腐蚀危害中挽回巨大的经济损失。

2. 选材时应考虑的因素

选材顺序如图8.1所示，从图中可见，选材时应考虑如下因素。

1) 明确工作条件

材料的选定主要是由工艺流程中各种环境因素来决定的，因此在进行防腐蚀设计前，首先要分析和了解构件或设备所处的工作介质的情况，即必须了解造成腐蚀的环境因素。环境因素包括化学因素和物理因素。化学因素主要包括溶液的组分(包括杂质)、pH、氧含量、可能发生的化学反应等；物理因素主要包括溶液温度、流速、受热和散热条件、受力类型及大小等。例如，石油、化工设备一般是在特定条件下工作的，设备中的介质是氧化性的还是还原性的，浓度如何；含不含杂质，杂质的性质如何；设备所处的温度是常温、高温还是低温；设备的压力是常压、中压、高压还是负压等都必须了解清楚。

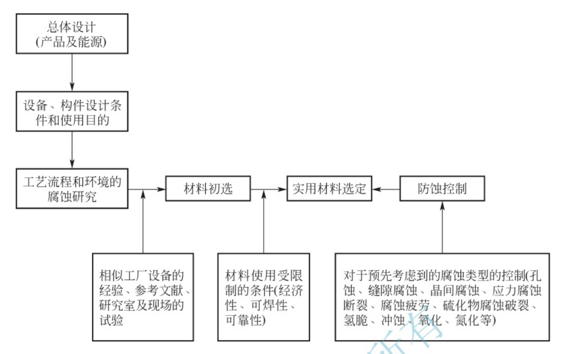


图 8.1　选材顺序

其次选材时要考虑构件或设备的用途、工艺过程、运行状态及其设计寿命和特点等。例如，高温炉要求材料具有良好的耐热性能；换热器要求材料除了具有良好的耐蚀性外，还要求具有良好的导热性以及表面光滑不易在其上生成坚实的垢层等。

再次要考虑环境对材料的腐蚀。除均匀腐蚀外，要特别注意局部腐蚀对材料的影响。例如，不锈钢、铝在海水中可能产生孔蚀。

最后要考虑产品的特殊要求。例如，在合成纤维生产中，不允许金属离子的污染，一般采用不锈钢；而在医药、食品工业中，不能选用有毒的铅，而要选用铝、不锈钢、钛、搪瓷及其他非金属材料。

2）查阅权威手册，借鉴失效经验

目前国内外有许多耐蚀材料手册及腐蚀数据图册对各种材料在不同介质中的耐蚀性能有定量或定性的介绍，有的手册还附有常用的酸、碱介质的选材图和腐蚀图，可供选材时参考，因此查阅已公开出版的手册、文献，对于选材十分有益。可供查阅的材料腐蚀性能手册主要有：左景伊编写的《腐蚀数据手册》、朱日彰等编写的《金属防腐蚀手册》、美国腐蚀工程师协会(NACE)出版的《Corrosion Data Survey》等。还可以查询我国自然环境条件下的腐蚀数据库。

与此同时，可仔细查阅腐蚀事故调查报告。了解类似构件或设备的腐蚀事故，从事故调查的分析记录中吸取教训。例如，1971 年美国 Fontana 发表的杜邦公司 1968 年—1969 年两年间金属材料损伤 313 例调查；日本发表的 1964 年—1973 年 10 年间 985 例不锈钢失效事故报告；我国也有类似的分析报告，主要集中在石化、化工、冶金等一些工业部门。这些资料为正确选材提供了宝贵的经验和教训。

3）腐蚀试验

手册上大多是单一成分的腐蚀数据，与实际使用条件并不完全一致，有时某些少量杂质对腐蚀的影响很大，在手册中往往反映不出来，这时就必须进行腐蚀试验。腐蚀试验应是接近于实际环境的浸泡试验或模拟试验，条件许可时还应进行现场(挂片)试验，甚至实物或应用试验，以便获得材料可靠的腐蚀性能数据。

4）兼顾经济性与耐用性

在保证产品在使用期内性能可靠的前提下，要考虑所选材料的价格与来源，是否经济合理。一般不要选用比确实需要的材料还要昂贵的材料。采用完全耐蚀的材料并不一定是正确的选择，应在充分估计预期使用寿命的范围内，平衡一次投资与经常性的维修费用、停产损失、废品损失、安全保护费用等。对于长期运行的、一旦停产可造成巨大损失的设备，以及制造费用远远高于材料价值的设备，选择耐蚀材料往往更经济。对于短期运行的设备、易更换的简单零件，则可以考虑用成本较低、耐蚀性较差的材料。就环境而言，如前所述，应根据环境条件选择合适的材料。

5）考虑防腐措施

在选材的同时，应考虑行之有效的防护措施。通常适当的防护如涂层保护、电化学保护及添加缓蚀剂等，不仅可以降低选材标准，而且有利于延长材料的使用寿命。

6）考虑材料的加工性能

材料加工性能的好坏往往是决定该材料能否用于生产的关键。例如高硅铸铁在很多介质中耐蚀性都很好，但因其又硬又脆、切削加工困难、只能采用铸造工艺，而且产品率较低，使设备成本费增高，限制了它的应用。同时还要考虑材料加工焊接性能，加工后是否可进行热处理，是否会降低耐蚀性等，这些也会影响材料的推广和应用。

8.1.2 合理设计

为了使构件或设备在腐蚀环境中达到人们预期的目的和使用寿命，选材之后还需要进行合理的设计。合理设计包括防腐蚀结构设计、防腐蚀强度设计、防腐蚀工艺设计和防腐蚀措施的选择。

1. 防腐蚀结构设计

防腐蚀结构设计对于腐蚀控制十分重要，合理的结构设计主要是为了防止由于材料的结构设计不合理而造成的水分和其他腐蚀介质的积存、局部过热、应力集中、流体涡流等引发的多种形态的局部腐蚀。防腐蚀结构设计主要包括以下几点。

1）构件的形状和表面状态

构件形式力求简单合理，这易于采取防腐蚀措施，便于检查、排除故障，有利于维修。形状复杂的构件，往往存在死角、缝隙、接头，在这些部位容易造成积尘或腐蚀介质积存、排放不尽、浓缩等现象，从而引起腐蚀。在无法简化结构的情况下，可将构件设计成分体结构，使腐蚀严重的部位易于拆卸、更换。另外，构件的表面状态，要尽量致密、光滑。通常光亮的表面比粗糙的表面更耐腐蚀。

2）防止水分及尘粒的积存

水溶性的介质及尘粒的积存会引起并加速有关部位的局部腐蚀，因此在结构设计时，应尽可能避免积水或积尘的结构。例如，容器的出口应位于最低处；积液的部位设置排液孔；布置合适的通风口，防止湿气的汇集和结露；尽量少用多孔吸水性强的材料，不可避免时可采用密封措施等。

3）正确选择连接方式

结构设计中，同种材料或异种材料的连接是不可避免的。常用的连接方式有铆接、销钉连接、螺栓连接、焊接、粘接和法兰盘连接等。若有化学介质在缝隙内，可能引发缝隙

腐蚀或电偶腐蚀。因此必须正确选择连接方式。针对具体情况，合理选择连接方式并辅之以相应的防腐蚀措施是防腐结构设计中的重要内容。一般采用焊接、涂料、适当尺寸的垫圈等措施，防止腐蚀发生。

4）防止环境差异引起的腐蚀

由于环境差异会形成多种宏观腐蚀电池，导致阳极区的局部金属发生严重的腐蚀。设计时应防止由于温度差，通气差，溶液浓度差等导致的电位差引起的环境差异电池，基于这类因素造成的腐蚀都属于环境差异腐蚀。在结构设计中，应当注意避免局部金属之间的环境差异，例如，加热器或加热盘管的位置应向着容器的中心，以防止出现温差电池。建在导热支架上的贮气罐，在外部温度低于气体的露点时，可能因保温不均引起气体凝露而腐蚀罐壁。这种露点腐蚀可通过用良好绝缘的方法来避免。

5）防止各种局部腐蚀

由于不合理的结构设计可能引发缝隙腐蚀、电偶腐蚀、磨损腐蚀、应力腐蚀破裂和腐蚀疲劳等多种形式的局部腐蚀，如图 8.2、图 8.3 和图 8.4 所示。防止局部腐蚀的措施在第 3 章已作介绍。

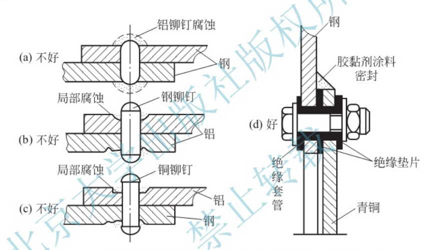


图 8.2　不同金属连接，采用绝缘材料隔开设计示意

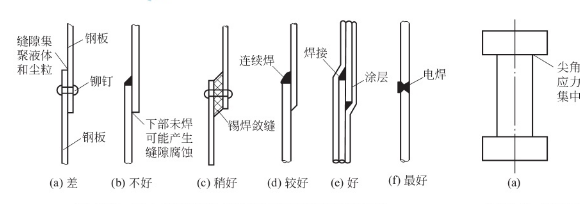


图 8.3　防止缝隙腐蚀的几种结构连接设计方案　　图 8.4　避免应力集中的设计

6）设备和建筑物的位置、分布

建筑物的位置如有选择的可能，应选择自然腐蚀较低的位置，以避免海洋大气、工业排水、化工厂有害烟尘等的加速腐蚀。

设备的位置分布应避免其中一部分对另一部分的有害作用。

2. 防腐蚀强度设计

1）均匀腐蚀的强度设计

均匀腐蚀的强度设计，常采用留取腐蚀余量的方法。腐蚀余量是根据预计的腐蚀量增加材料的尺寸以资补偿，来保证原设计的寿命要求。腐蚀余量的计算公式为

$$A=a\cdot\tau\cdot\alpha \tag{8-1}$$

式中，A 为腐蚀余量，mm；a 为安全系数，与不均匀腐蚀程度有关；α 为材料在一定腐蚀介质条件下的年腐蚀量，mm/a；τ 为构件使用年限，a。

实际留出的腐蚀余量比计算的大一些。腐蚀余量的大小，要根据具体情况而定。一般来说，介质的腐蚀性越大，腐蚀余量也越大。对于管道和槽体，由于所接触的往往是腐蚀性较强的介质，所以设计时壁厚常为计算量的两倍。腐蚀余量一般局限于预计腐蚀率特别高的结构部分，如液/气交界区。

2）局部腐蚀的强度设计

局部腐蚀类型较多，破坏形式相差较大。目前还很难根据局部腐蚀的强度，采用强度公式对腐蚀余量进行估算。在设计中常将腐蚀与机械强度综合起来考虑，通过正确选材，合理的结构设计、加工工艺设计，施加涂层以及控制环境介质等措施来防止腐蚀发生。例如，在有残余应力和诱发应力的场合，优先选择抗晶间腐蚀和应力腐蚀的材料。又如在可能遭受振动的场合，避免采用铆接装配，应采用在摩擦面增加垫片、衬垫或设计挠性支架等办法，防止磨损腐蚀。但是对应力腐蚀断裂和腐蚀疲劳，在材料的数据齐全的情况下，可能做出合适可靠的设计。例如，在有应力腐蚀断裂危险的场合，设计时应保证构件所受拉应力不超过该结构材料在实际应用环境中的应力腐蚀临界应力。在可能出现腐蚀疲劳的场合，应保证可变载荷不超过构件疲劳极限。

3）加工中的强度设计

在加工或装配过程中，可能引起材料腐蚀强度特性发生变化，应引起注意。例如，酸洗或电镀可使材料吸氢而引起氢脆，使材料的强度降低；某些不锈钢在焊接时，由于敏化温度影响而造成晶间腐蚀，使材料强度下降，在使用中造成断裂。所以在加工、装配中应严格遵守工艺规程，并采用有效的补救措施。

有些加工工艺可提高材料的强度，应尽可能采用。例如，喷丸强化可将压应力引入材料表面；热处理、表面处理、超声波振荡等措施可解除材料的残余应力。

3. 防腐蚀工艺设计

金属材料在加工、制造、装配及储运等过程中，可能发生腐蚀或留下腐蚀隐患，因此必须高度重视防腐蚀工艺设计。下面就加工和装配环节中应考虑到的防腐蚀措施作一简要介绍。

1）机械加工

在机械加工中产生的残余应力对耐蚀有不利的影响。为此，金属材料最好在退火状态下进行机械加工和冷弯、冷冲等成型工艺，以使制件的残余应力较小。在加工后要及时进行消除应力热处理，采用磨光、抛光和喷丸强化等加工来增加金属表面残余压应力，以提高材料的耐蚀性。机加工时要保证制件表面有较高的光洁度、较少的表面缺陷，特别是在应力集中处，要严格按照设计的要求进行。此外，机械加工中使用的切削冷却液，应对所加工的材料没有腐蚀性。对机加工周期较长的零件，应采取必要的工序间防锈措施。

2）热处理

正确选择热处理气氛。例如，为防止金属氧化和脱碳，最好选用真空热处理、可控气氛热处理、感应加热处理或使用热处理保护涂层；对有氢脆敏感性的材料如高强钢、超高

强钢及钛合金，要禁止在氢气氛中加热；对易产生晶间腐蚀和应力腐蚀的材料，应有严格的热处理规范，避开敏感的热处理温度；对于可产生较大残余拉应力的热处理，必须采取消除残余应力的措施；应尽量采用可造成制件表面产生压应力的工艺，如表面淬火、化学热处理等；此外，也要注意及时清除热处理中可能带来的腐蚀性残余物。

3）锻造和挤压

锻造和挤压件的性能呈各向异性。在短横向上受拉应力，腐蚀最敏感，因此设计时应避免在此方向上承受大的工作应力；在纵向上可承受大的载荷。在锻造前选择合适的锻造工艺，对提高耐蚀性有利。例如，高强铝合金的自由锻比模锻更有利于提高抗应力腐蚀能力。在锻造时，应控制锻件流线末端的外露，锻造后应对锻件采取消除残余应力的措施。

4）铸造

铸件表面存在大量的孔洞、砂眼和夹杂等缺陷，这些地方易于积聚腐蚀介质而被腐蚀，而且还可能成为应力腐蚀或腐蚀疲劳的危险区。通常精密铸造和压力铸造比普通铸造的表面质量好，因此要尽量减少铸件的缺陷，提高铸件的耐蚀性能。

表面多孔层还影响对铸件进行表面处理的效果，要选择合适工艺予以避免或进行封孔处理。避免铸件上镶嵌件与铸件之间较大的电位差，减轻电偶腐蚀的危害。

5）焊接

为防止缝隙腐蚀，要用对接焊而不用搭接焊，用连续焊而不用间断焊和点焊，若有可能最好以粘接代替焊接。为防止电偶腐蚀，焊条的成分和组织结构应与基体的相似，或其电位比基体更正一些，避免大阴极小阳极的不良组合。当不可避免时，接触面要进行适当的防护处理，如采用缓蚀密封膏、绝缘材料将两种金属隔开，或采用适当的涂层。为防止焊缝两侧热影响区发生的腐蚀，应采用固溶淬火的热处理，予以消除；防止焊接中起焊和停焊位置、焊缝端部以及引弧点位置易于发生的腐蚀疲劳和应力腐蚀，应采取热处理和喷丸强化来解除残余应力；某些焊接件不允许进行某些表面处理，例如点焊件；断续焊件及单面搭接焊件，不允许采用电镀、阳极氧化等浸入电解液中的表面处理方法，而要采用涂漆或喷涂金属等方法；而对氢敏感的材料，避免在能产生氢原子的气氛中进行焊接；诸如镀锌、镀铬层等易引起金属脆性的镀层，严禁镀后焊接，以免产生金属脆致裂纹或发生断裂。焊接后，焊缝处的残渣应及时清理，以免残渣引起局部腐蚀。焊接和表面处理二者在工序上应有合理的安排。

6）表面处理

许多构件都要经过各种表面处理，这些工序虽然属防腐措施，但应注意处理不当也会腐蚀工件或留下腐蚀隐患。

涂镀前脱脂、酸洗表面，即零件表面的处理工序，既要清洁没有污物，又要防止产生过腐蚀或渗氢。在电镀、氧化等表面处理之后，要及时清洗，以免残液腐蚀零件；酸洗、电镀后，要进行除氢处理。对于组合件或联结件，应先进行表面处理而后组合或联结。对于破损的表面处理层应及时返工或修补。

7）装配

装配前应检查和核实零件的镀层是否正确，保护层是否有损伤，零件是否已发生腐蚀等，发现问题应及时解决。设备装配时，应严格施工。对耐蚀性要求很高或易于发生腐蚀的精密零件，不宜赤手装配，防止手汗对零件的腐蚀。装配时应不要造成过大的装配应

力，要采用提高设计精度、减少公差、适当加垫片以及采用合理装配方法来减少装配应力。对有密封要求的部位，在装配中要保证密封质量，防止有害介质的侵入。对不宜接触的材料不能装配在一起，如镀铬零件不能与钛合金件接触，镀铬、镀铝件不能与碳纤维复合材料接触等。装配结束后，应及时进行清理检查，除去灰尘、金属屑等残留物，并检查通风孔、排水孔等孔口，使其不被堵塞，以便腐蚀性介质及时排除。

8.2 电化学保护

电化学保护是根据电化学原理，将被保护金属的电位极化到免蚀区或钝化区，以降低腐蚀速率，从而对金属实施保护的方法之一。目前电化学保护已广泛应用于各种地下构筑物、水下构筑物、海洋工程、石油及化工等许多工业部门，这是一项经济而有效的防护措施。例如，一条海轮在建造费中，涂料费高达 5%，而阴极保护用的牺牲阳极材料和施工费用加起来不到 1%。一座海上采油平台的建造费高达 1 亿元，不采用保护措施，平台的寿命只有 5 年，采用阴极保护其费用为 100 万～200 万元，寿命延长到 20 年以上。地下管线的阴极保护费只占总投资的 0.3%～0.6%，但可大大延长使用寿命。采用阳极保护所需的费用仅占设备造价的 2%左右。

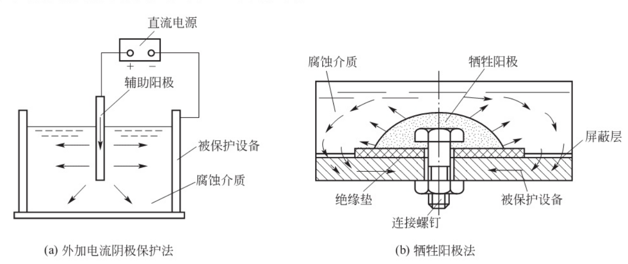
电化学保护按作用原理可以分为阴极保护和阳极保护两种方法。

8.2.1 阴极保护

阴极保护是对被保护金属施加外加阴极电流，使其电位负移，发生阴极极化，从而减少或防止腐蚀受到保护的电化学方法。目前这种技术应用更加广泛，成为埋地金属构件，特别是钢质管道的标准做法，近年来，在石油地面储罐、海洋金属构件，甚至在钢筋混凝土桥梁等领域的应用也日益增多。

根据实施方法的不同，阴极保护又可分为外加电流阴极保护法和牺牲阳极阴极保护法两种。

外加电流阴极保护法是将被保护金属接到外加直流电源的负极，进行阴极极化而受到保护，达到防蚀的目的，如图 8.5(a)所示。



(a) 外加电流阴极保护法　　(b) 牺牲阳极法

图 8.5 阴极保护示意

牺牲阳极法是在被保护的金属上连接一个电位更负的金属或合金作为牺牲阳极，依靠它不断溶解所产生的电流对被保护金属进行阴极极化，达到保护目的，如图 8.5(b)所示。

1. 阴极保护原理

上述两种阴极保护方法虽然外加阴极电流的来源不同，但阴极保护的基本原理是相同的。利用埃文斯腐蚀极化图可以更加形象和定量地说明阴极保护原理(图 8.6)。由极化图可以看出，在未加阴极保护电流之前，腐蚀金属微电池的阴阳极极化曲线相交于 S 点，此点所对应的电位为金属的自腐蚀电位 E_K，对应的电流为金属腐蚀电流 I_K(溶液电阻忽略不计)，在腐蚀电流作用下，微电池阳极不断溶解，导致腐蚀破坏。

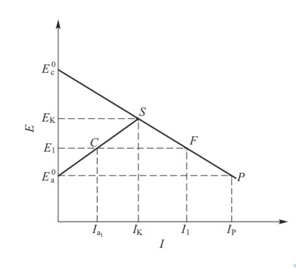


图 8.6　阴极保护埃文斯腐蚀极化图

当金属进行阴极极化保护时，在外加阴极电流使金属腐蚀电位 E_K 极化并降低至 E_1 时，总的阴极电流 I_1(E_1F 段)中，一部分电流是外加的，即 CF 段，另一部分电流是由金属阳极提供的，即 I_{a_1}(E_1C 段)，此时金属微电池的阳极腐蚀电流从 I_K 下降到 I_{a_1}，显然，$I_{a_1} < I_K$，即外加阴极极化后，金属本身的腐蚀电流减少了，金属得到了部分保护，称为保护效应。

如果外加阴极电流继续增大，促使阴极进一步极化，使腐蚀体系的腐蚀电位降至与微电池的起始电位相等，金属上腐蚀电流为零，全部阴极电流为外加阴极电流 I_P，此时金属表面上只发生阴极还原反应，金属溶解停止了，因此金属得到完全保护。这时金属的电位称为最小保护电位。金属达到最小保护电位所需要的外加电流密度称为最小保护电流密度。

因此要使金属得到完全保护，必须把金属阴极极化到其腐蚀微电池阳极的平衡电位。

这只是阴极保护的基本原理，实际情况要复杂得多。为了达到满意的保护效果，实际选用的保护电位总要低于腐蚀微电池阳极平衡电位。

2. 阴极保护应用条件

阴极保护不仅对海水、土壤中金属材料的全面腐蚀有良好的保护作用，而且还可有效防止某些材料的孔蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀、腐蚀疲劳等局部腐蚀。阴极保护常用来保护地下管道、埋地电缆、舰艇、海洋构件、水闸、码头等，近年来在桥梁等混凝土结构保护中也日益见多。

一般说来，金属构件进行阴极保护时，应考虑以下几方面的因素。

(1) 腐蚀介质必须是导电性较好，能使电流在回路中顺利通过，建立连续的电路的介质。对于中性盐溶液、土壤、海水、淡水、碱溶液、弱酸性溶液(如磷酸)、有机酸(如醋酸)等介质中易于实施阴极保护，而对于气体介质、大气以及其他不导电的介质则不能采用阴极保护。

(2) 被保护金属在所处的介质中容易阴极极化，并且极化后腐蚀速率下降，否则

不宜进行阴极极化。常用金属材料如碳钢、不锈钢、铜及铜合金、铝及铝合金、铅等均可采用阴极保护；而对于难极化金属的所需保护电流过大，耗电量大，经济上不合算；此外某些耐碱性较差的两性金属如铝、铅等，可能会因为阴极反应使附近介质的pH增加，导致金属发生碱性溶解而加速腐蚀，所以必须限制保护电位不能太负；但两性金属在酸性介质中是可以采用阴极保护的，如铅在稀硫酸中采用阴极保护是完全可行的。

(3) 被保护构件形状和结构不宜太复杂，否则可能产生“屏蔽现象”，影响保护电流的均匀分布，造成有的部位保护不足，有的部位却由于电流集中而造成过保护。例如，热交换器内部紧密排列的管束，仅靠少数阳极得不到均匀的保护电流分布，很难采用阴极保护技术。

(4) 被保护构件具有电连续性。例如，混凝土中钢筋阴极保护时，必须将需保护的钢筋全部连接起来，否则孤立存在的钢筋得不到保护。埋地管道上有绝缘法兰时也应当用电缆将两端连接，除非绝缘法兰另一端管道不属于该系统保护范围。

(5) 应将被保护系统和其周围环境，包括非保护构件，进行有效的电绝缘处理，包括绝缘涂层或法兰等，以避免保护电流无谓流失，虽然这不能算作必要条件，但从经济角度考虑可以说，没有绝缘就没有阴极保护。

(6) 具有钝化膜且钝化膜能显著影响腐蚀速率的金属设备不宜采用阴极保护，否则，阴极极化会造成钝化膜破坏，使金属的腐蚀速率增加。

(7) 对于具有氢脆敏感性的金属材料，不宜采用阴极保护，因为在保护过程中的析氢反应可能造成氢脆问题。

3. 阴极保护参数

阴极保护中，判断金属是否达到完全保护，通常采用最小保护电流密度和最小保护电位作为主要参数。它们是统一的，在不同场合下使用不同控制指标。

1) 保护电位

保护电位是指通过阴极极化使金属达到完全保护或有效保护所需要达到的电位值。当保护电位达到被保护金属腐蚀电池的阳极起始电位时，金属就可以受到完全保护，金属的腐蚀停止，此时金属表面上只发生阴极还原反应，这个电位就叫最小保护电位，其数值与金属材料的种类、介质的条件(组成、浓度等)等有关。一般根据经验数据或通过试验来确定。

和电流密度指标相比，电位指标更加基本。在保护过程中，电流密度指标影响因素很多，随系统条件变化很大，而电位指标相对变化不大。

许多国家已将保护电位列入了各种标准和规范中。英国标准研究所制定的一些金属或合金在土壤和海水环境中的阴极保护电位指标见表8-1。美国腐蚀工程师协会(NACE)在《埋地和水下金属管道外部腐蚀控制推荐规范》RP-01-69(1983年)的标准中，对阴极保护准则作了某些规定。对于在天然水和土壤中的钢和铸铁构筑物，规定保护电位至少应为-0.85V(相对于饱和$CuSO_4$参比电极，即SCSE)；同时提出有关保护电位的移动原则，即施加阴极电流使被保护金属的电位由其开路电位向负移300mV，可使中性水溶液和土壤中的钢铁构件得到有效保护；如果在中端保护电流的瞬间测量，则电位负偏移值应至少达100mV。在我国，埋设在土壤中的钢管道其保护电位通常为

−0.85V(SCSE)；在厌氧的硫酸盐还原菌存在的土壤中，保护电位则为−0.95V(SCSE)；在土壤中钢管道的自然腐蚀电位相当负时，以负移300mV的电位为其保护电位。钢质船舶在海水中的变化电位范围在−0.75～−0.95V(相对于Ag/AgCl)。对于不知最小保护电位的情况，也可以采用比腐蚀电位负0.2～0.3V(对钢铁)和负0.15V(对铝)的办法来确定。但是这种估计是很粗略的。实际工作中，对于一个具体的保护系统，最好经过试验来确定。

表8-1　阴极保护采用的保护电位值　　(V)

金属或合金		参比电极			
		Cu/饱和 $CuSO_4$	Ag/AgCl/海水	Ag/AgCl/饱和KCl	Zn/洁净海水
铁与钢	含氧环境	−0.85	−0.80	−0.75	+0.25
	缺氧环境	−0.95	−0.90	−0.85	+0.15
铅		−0.60	−0.55	−0.50	+0.50
铜合金		−0.65～−0.50	−0.60～−0.45	−0.55～0.40	+0.45～+0.60
铝及铝合金		−1.20～−0.95	−1.15～−0.90	−1.10～−0.85	−0.10～+0.15

注：数据取自1973年8月英国标准研究所制定的阴极保护规范。

阴极保护电位并不是越负越好，当保护电位比最小保护电位负得过多时，金属虽能得到完全保护，但可能造成更为有害的作用，这种现象称为过保护。过保护的危害主要有：浪费电能，提高保护成本；过保护造成碱性环境对涂层起破坏作用，此外，金属表面析氢也造成涂层剥离或鼓泡(称为阴极剥离)，两者都是涂层破坏的主要形式，从而破坏涂层；同时，过保护产生大量氢气可能造成某些金属氢脆，强度下降，此外，铝、铅等两性金属在过保护时会被金属表面聚集碱性物质溶解腐蚀，因此过保护还会加速某些金属腐蚀。

2）保护电流密度

保护电流密度也是阴极保护的重要参数。如果保护电流过小，将造成保护不足。当达到最小保护电位时，金属所需要的保护电流密度称为最小保护电流密度。在阴极保护设计中，保护电流密度的选择除了根据有关标准的规定外，还要综合考虑各种因素，其数值与被保护金属的种类、表面状态、有无保护膜、漆膜损失程度、生物附着情况、介质及其条件(温度、浓度、流速等)以及保护系统中电路的总电阻等因素有关，很难找到统一规律。一般当金属在介质中腐蚀性越强，阴极极化程度越低时，所需的保护电流密度越大。故凡是增加腐蚀速率、降低阴极极化的因素，如温度升高、压力增加、流速加快，都会使最小保护电流密度增加。实际上，随情况不同，最小保护电流密度可以从几十分之一毫安每平米到几百毫安每平米。主要检查阴极保护电位范围是否合格，而电流密度只要能保证实现这一保护电位范围就可以了。实践中采用涂层和阴极保护联合保护时，保护电流密度可降低为裸钢的几十分之一到几分之一。

3）阴极保护效果评价指标

阴极保护效果一般采用以下两种评价指标。

保护程度 P

$$P=\frac{i_{\text{corr}}-i_{\text{a}}}{i_{\text{corr}}}\times 100\%=\left(1-\frac{i_{\text{a}}}{i_{\text{corr}}}\right)\times 100\% \tag{8-2}$$

保护效率 Z

$$Z=\frac{i_{\text{corr}}-i_{\text{a}}}{i_{\text{外}}}\times 100\% \tag{8-3}$$

在上述两个公式中，i_{corr}、i_{a}、$i_{\text{外}}$ 分别为未加阴极保护时的金属腐蚀电流密度、阴极保护时的金属腐蚀电流密度和阴极保护时外加电流密度。

保护程度和保护效率均是阴极保护电位的函数。在阴极保护的工程实际中，往往电位越负，保护程度越大(金属腐蚀速率越小)，但是保护效率越低。另外，在被保护的金属构件上，电流密度的分布往往是不均匀的，在靠近阳极和远离阳极的地方，保护程度和保护效率会有显著的差异，需要根据实际情况确定最佳的保护程度和保护效率。

4. 外加电流阴极保护

通常情况下，对有电源、介质电阻率大，所需保护电流大、条件变化大、使用寿命长的大系统，应选用外加电流阴极保护。

外加电流阴极保护体系由直流电源、辅助阳极、参比电极、被保护构件及连接电缆等部分组成。

外加电流阴极保护系统需要低电压、大电流、稳定可靠、电压能连续可调、操作维护简单的直流电源，其作用是提供保护电流。目前应用的外加电流阴极保护中手调直流电源多采用整流器，其中最常用的有硒整流器、硅整流器和可控硅整流器；自动控制装置主要有磁饱和电抗器控制的恒电位仪、晶体管恒电位仪和可控硅恒电位仪。可根据使用要求选择这几种装置。我国在船舶、港口设施、地下管线和海洋平台阴极保护中广泛采用可控硅恒电位仪。在某些场合也采用风力发电机、热电发电机、蒸汽发电机、太阳能电池等装置。

在外加电流阴极保护中，与直流电源正极相连的电极称为辅助阳极。它的作用是使外加电流从阳极经过介质流到阴极(被保护的金属)上构成回路。

外电流阴极保护中使用的辅助阳极材料基本要求是：具有良好的导电性和较小的界面(阳极/环境介质)接触电阻；在工作电流密度下具有较低的溶解速度，耐蚀性好，使用寿命长；在高电流密度下阳极极化小，即在一定的电压下，单位面积上允许通过的电流量较大；在介质中较为稳定的材料，最好是不溶性材料，同时要有一定的力学性能和加工性能；成本低、来源广、容易加工等。

常用的辅助阳极材料按其溶解性可分为3类：碳钢、铸铁、铝、锌等可溶性阳极；高硅铸铁、铅银($\omega(\text{Ag})=1\%\sim3\%$)合金、石墨、磁性氧化铁等微溶性阳极材料；铂、钛、钽或铌基体上镀铂电极和铂合金等不溶性阳极材料。这些材料除钢外都耐蚀，可供长期使用。废钢虽腐蚀较快，但由于价格便宜也常被使用。

参比电极的选择原则是：长期工作时电位稳定、准确、灵敏而坚固，价格便宜，安装、使用方便以及使用寿命长等。在阴极保护中还应根据介质的性质来选择参比电极。在海水中最常用的参比电极有 Ag/AgCl 电极、Cu/饱和 $CuSO_4$ 和锌电极等；在土壤中多用 Cu/饱和 $CuSO_4$ 电极；在碱性介质中常用氧化汞电极；在酸性介质中常用硫酸亚汞电极；在中性介质和允许的电位波动范围内，也常采用一些合金，如不锈钢、铸铁、铅锑合金、

碳钢、锌、铜等作参比电极。在实验室的研究中，一般中性介质中常用饱和甘汞电极。标准氢电极一般只用来校验其他电极的电位。

外加电流阴极保护系统的设计主要包括选择保护参数，计算保护电流，确定电源容量，确定辅助阳极材料、数量、尺寸和安装位置，确定阳极屏材料的尺寸，安装和参比电极的布置等。由于辅助阳极是绝缘地安装在被保护体上，在外加电流的阴极保护系统工作时，从阳极放出很大的电流，阳极附近被保护构件的电位往往很负，易引起过保护，使阳极周围的涂料遭到破坏，降低保护效果。为防止电流短路，扩大电流分布范围，确保阴极保护效果，在阳极附近一定范围内涂刷或安装特殊的阳极屏蔽层，即阳极屏。为此阳极屏应具有较高的与钢结合力，绝缘性优良，耐碱、耐海水性能良好等特点。目前大量采用的阳极屏蔽层有环氧系玻璃钢阳极屏、氯化橡胶厚浆型涂料或环氧沥青聚酰胺涂料、焊接绝缘层的金属板 3 种。

5. 牺牲阳极阴极保护

通常情况下，对无需电源、介质电阻率低，所需保护电流较小、条件变化不大的小型系统，宜选用牺牲阳极保护。它以消耗阳极材料(包括其中的化学能)为代价取得对被保护材料的保护。

牺牲阳极法包括牺牲阳极材料的确定和设计安装两大部分。

牺牲阳极材料应当满足以下基本要求。

(1) 电位足够负且稳定，但电位又不宜太负，以免在阴极区发生析氢反应引起氢脆。一般牺牲阳极材料与被保护金属构件间形成的电位差在 0.25V 左右。

(2) 不易钝化，阳极极化小，电位可长时间保持稳定，具有足够长的工作寿命；表面溶解均匀，腐蚀产物松软，易脱落，不形成阻隔层。

(3) 电流效率高且稳定。牺牲阳极的电流效率是指实际电量与理论电量的百分比。理论输出电量高，即单位质量阳极溶解时产生的电量多，由于牺牲阳极本身存在局部电池作用，则有部分电量消耗于牺牲阳极的自腐蚀。因此，牺牲阳极的自腐蚀电流小，电流效率高，一般电流效率在 80%～90%。

(4) 阳极的自腐蚀电流小，金属溶解所产生的电量应大部分用于阴极保护。

(5) 具有一定的力学性能、加工性能等。

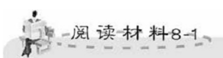
(6) 来源广、成本低、不污染环境等。

常用的牺牲阳极材料为锌、镁、铝及其合金。其中，锌阳极主要为纯锌、Zn-Al、Zn-Al-Cd 等系列(图 8.7)；镁阳极有纯镁、Mg-Mn、Mg-Al-Zn-Mn 等系列；铝阳极一般采用 Al-Zn-In 系合金。由于纯铝容易钝化，具有比较正的电位，在阳极极化下电位变得更正，以致不能实现有效保护，因此纯铝不能作为牺牲阳极材料。其中铝合金多用于海水中。



图 8.7　锌合金牺牲阳极

牺牲阳极保护系统的设计，包括保护面积的计算，保护参数的确定，牺牲阳极的形状、大小和数量，分布和安装以及阴极保护效果的评定等问题。可参考阅读材料 8-1。



牺牲阳极保护的设计

牺牲阳极的设计主要包括如下内容。

1. 保护参数的选定

很多情况下可按有关规定或标准选定。若没有作出明确规定，则可按被保护部位的具体情况按有关标准选定。例如国家标准 GB 8841—88 和国家军用标准 GJB 156—86、GJB 57—86 对船舶与钢结构的保护电流密度作了规定。保护参数有时也可根据经验选取，必要时应进行试验测定或验证。

2. 保护面积和保护电流的计算

$$I_p = j_p S$$

式中，I_p 为总保护电流，mA；S 为被保护结构需要保护的总表面积，m^2；j_p 为保护电流密度，mA/m^2。

3. 牺牲阳极材料和型号的选择

对牺牲阳极材料有明确规定的情况，设计中应遵守相应规定。若没有明确规定，或提供几种材料供选择，设计者应根据介质的电阻率、被保护结构的材质、涂层状况和保护要求，结合牺牲阳极的特性和资源情况确定牺牲阳极材料。

一般来说，镁阳极适用于电阻率较大的介质环境，如淡水和各种土壤环境。锌阳极适用于电阻率较低且比较潮湿的土壤环境。在海洋环境中，通常船用牺牲阳极、港工设施用牺牲阳极可以采用锌合金或铝合金阳极。但铝合金和钢结构撞击会产生火花，所以铝合金阳极的使用在某些场合受到一些限制。

阳极型号的选择主要是根据被保护结构所处的环境、使用的部位和保护年限等确定。一般情况下，在土壤中使用较长的棒状阳极，它们具有较小的接地电阻。在海洋环境中，船体外板、螺旋桨、舵、海底阀箱的保护可选用板状阳极，而压载水舱、港工设施可选用长条状阳极。如果标准规定的没有合适型号，也可另行设计。

阳极型号初步确定后，应验证其寿命是否符合其保护年限的要求，所选阳极型号的使用寿命应略大于保护年限，若达不到要求应重选。

4. 计算所需阳极的数量

方法一：

$$W = \alpha B I_P T$$

式中，W 为所需阳极的总重量，kg；B 为阳极消耗率，kg/(A·a)；I_P 为保护电流，A；T 为阳极设计寿命，a；α 为安全系数，与阳极形状及使用条件有关，一般可取1.10～1.25。根据计算得出的阳极总质量以及单支阳极的质量，即可算出所需阳极的数量。

方法二：对于已经标准化、系列化的阳极，各种规格的阳极都有发生电流量的数据。因此根据阴极保护所需的保护电流即可求出所需的阳极数目

$$N = \beta I_P / I_f$$

式中，N 为所需牺牲阳极的数目，支；I_P 为阴极保护所需的保护电流，A；I_f 为单支牺牲阳极的发生电流，A/支；β 为遮蔽系数，由被保护设备的结构阳极间距离和阳极材料的性质等决定，一般取 1.5～3.0。

需要指出的是，计算得到的阳极数目只是一个大概的数目。实际安装后，还应测量被保护设备的电位及电位分布，并据此调整阳极数目或阳极布置。

5. 牺牲阳极的发生电流量的计算

$$I_f=\frac{\Delta E}{R}\times 1000$$

式中，I_f 为牺牲阳极的发生电流量，A；ΔE 为牺牲阳极的驱动电压，V。选用锌合金阳极时，$\Delta E=0.20$V，选用铝合金阳极时，$\Delta E=0.25$V；R 为系统电阻，Ω。

对于长条形阳极

$$R=\frac{\rho}{2\pi L}\left(\ln\frac{4L}{r}-1\right)$$

对于平板状阳极，单面暴露时

$$R=\frac{\rho}{2S}$$

双面暴露时

$$R=\frac{\rho}{4S}$$

对于镯形阳极

$$R=\frac{0.315\rho}{\sqrt{A}}$$

式中，ρ 为介质的电阻率，Ω·cm；L 为牺牲阳极的长度，cm；r 为牺牲阳极的当量半径，cm，$r=C/2\pi$；C 为牺牲阳极横截面周长，cm；S 为阳极平均边长，cm，$S=(a+b)/2$，其中 a 为短边，b 为长边，且 $b\leqslant 2a$；A 为阳极暴露面积，cm^2。

还有其他多种计算阳极发生电流量的公式，设计者可根据具体情况选用。

6. 牺牲阳极的寿命计算

$$T=\frac{mQ\times 1000}{8760I_m}\cdot\frac{1}{K}$$

式中，T 为牺牲阳极使用寿命，a；m 为每块牺牲阳极的质量，kg；Q 为牺牲阳极实际发生电量，A·h/kg；I_m 为牺牲阳极平均发生电流量，mA，对于保护年限较长的港工设施，$I_m=(0.50\sim0.55)I_f$，对于一般的舰船，$I_m=(0.6\sim0.7)I_f$；$1/K$ 为牺牲阳极的利用系数，通常取 85%。

7. 复验阳极质量

根据单个阳极的质量和阳极个数，计算得出的阳极总质量应大于根据公式 $W=\alpha BI_PT$ 计算得出的值，如果不能满足要求，应重新选择阳极的规格型号。否则，阳极寿命达不到设计要求。

8. 阳极的布置和安装

根据分散能力和保护半径决定阳极的布置。一般说，为了使保护电流均匀分布在被保护的结构上，阳极的分布应该是均匀的。但有时腐蚀较严重的部位应该多安装些阳极。

牺牲阳极的安装有焊接和螺栓固定两种方式，必须保持牺牲阳极与被保护构件间有良好的电接触，接触电阻应小于 0.001Ω。一般说，焊接固定方法简单，安装牢度高，

接触电阻小；而螺栓固定则容易更换。

9. 监测系统设计

选定参比电极和电位测量仪表；设计检测点和测量接线；制定检测方案。

资料来源：吴继勋．金属防腐蚀技术．北京：冶金工业出版社，1998.

6. 两种阴极保护方法的特点

外加电流阴极保护法主要特点如下。

(1) 需要外加直流电源。

(2) 阳极数量少，系统重量轻，电流分布不均匀，因此被保护的设备形状不能太复杂。难溶和不溶性辅助阳极的消耗低，寿命长，可实现长期的阴极保护。

(3) 驱动电压高，输出功率大，可提供较大保护电流且保护电流能灵活调节，阳极有效保护距离大，可适用于在恶劣的腐蚀条件或高电阻率的环境。有可能产生过保护导致氢脆，也可能对邻近金属设施造成干扰。

(4) 在恶劣环境中系统易受干扰或损伤。

牺牲阳极阴极保护法的主要特点如下。

(1) 不需要外加直流电源。

(2) 阳极数量较多，电流分布较均匀，但阳极重量大，增加结构重量，且阴极保护的时间受牺牲阳极寿命的限制。

(3) 驱动电压低，输出功率小，保护电流小且不可调节。阳极有效保护距离小，使用范围受介质电阻率的限制，但保护电流的利用率较高，一般不会造成过保护，对邻近金属设施干扰小。

(4) 系统牢固可靠，不易受干扰或损伤。施工技术简单，单次投资费用低，不需专人管理。

8.2.2 阳极保护

阳极保护是将被保护金属与外加直流电源的正极相连，使之成为阳极，在腐蚀介质中进行阳极极化，使电位向正值移动到稳定的钝化区，从而减少金属腐蚀速率的电化学保护方法，如图 8.8 所示。阳极保护特别适合强腐蚀环境的金属防腐蚀，目前阳极保护已应用到在硫酸、磷酸及有机酸等腐蚀性介质中工作的设备上。对于不能钝化的体系或者含 Cl^- 的介质中，阳极保护不能应用，因而阳极保护的应用是有限制的。在实际生产中阳极保护常采用与涂料或无机缓蚀剂联合保护。

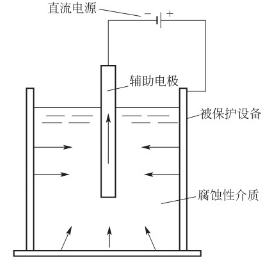


图 8.8 阳极保护示意

1. 阳极保护原理

阳极保护原理在材料腐蚀的电化学理论基础中已讨论过了。根据阳极活化钝化曲线可知，曲线上存在活化区、钝化过渡区、稳定钝化区和过钝化区。对于具有钝化行为的金属设备和溶液体系，当外加

电源对金属进行阳极极化时，使其处于稳定钝化区，维持钝态使金属腐蚀速率下降而得到保护。但并非所有情况下将金属阳极极化都可能得到保护，阳极保护的关键是要使金属表面建立钝态并维持钝态。能建立并维持钝态，设备就能得到保护，反之会加速金属腐蚀。

2. 阳极保护主要参数

为了判断一个腐蚀体系是否可以采用阳极保护，首先要根据恒电位法测得阳极极化曲线来进行分析。通过所测材料阳极极化曲线就可以确定阳极保护的 3 个主要参数。

(1) 致钝电流密度(I_{pp})：一般来说，致钝电流密度越小越好，这是因为致钝电流密度越小，实施阳极保护所需的电源容量越小，致钝过程中被保护金属的阳极溶解量越小，使钝化容易产生，也越宜采用阳极保护。如果致钝电流密度过大，建立钝态时需要容量大的电源，从而增加了设备的投资费用。另外，还增加了致钝过程中金属的阳极溶解。

(2) 维钝电流密度(I_p)：维钝电流密度越小，被保护金属腐蚀速率越小(和阴极保护技术不同，阳极保护不可能使金属腐蚀速率降到零)，阳极保护耗电越少且保护效果越好。维钝电流密度的大小决定阳极保护有无实际应用价值。

(3) 稳定钝化区：即开始建立稳定钝态的电位 E_p 与过钝化电位 E_{pt} 间的范围 $E_p \sim E_{pt}$，在可能发生点蚀的情况下为 E_p 与点蚀电位 E_{br} 间的范围 $E_p \sim E_b$。稳定钝化电位区范围越宽越好。一般情况下，实施阳极保护的稳定钝化电位控制范围较大，一般不应小于 50mV。如果钝化区电位范围太窄，外界条件稍有变化时，金属就很容易从钝化区进入活化区或过钝化区，不但起不到保护作用，还可能造成严重的活化溶解或点蚀，从而加速腐蚀。

除上述三参数外，在阳极保护时还存在一个最佳保护电位。阳极处于这一电位时，维钝电流密度最低、材料表面双电层电容最小、表面膜电阻最大，此时钝化膜最致密，保护效果最好。阳极处于最佳保护电位时，不仅可以减少维钝电流，而且还可降低阳极腐蚀速率，增加保护效果。

这些参数由材料-环境的阳极极化曲线得到，阳极保护设计前必须已知这些数据。

3. 阳极保护体系

阳极保护体系包括阳极、辅助阴极、参比电极、直流电源、导线等。

阳极保护对辅助阴极材料的要求为：应在所用介质中稳定，并因介质而异，在碱性溶液中可用普通碳钢；盐溶液中用高镍铬合金钢或普通碳钢；稀硫酸中可用银、铝青铜、石墨等；浓硫酸中可用铂或镀铂电极、金、钽、钼、高硅铸铁或普通铸铁等；阴极表面积应尽可能大，以减少接触电阻，工程上一般采用长的圆柱体阴极。阴极材料选用时最好在所用极化条件下经过腐蚀试验，并且有一定的机械强度，来源广泛，价格便宜，容易加工等。

阳极保护的参比电极应满足以下要求：电极表面的反应是可逆的；电极是不极化或难于极化的，再现性高，电极在储存和工作时电位保持不变，不受条件影响；电极的结构坚固、材料稳定、制造与使用方便。常用的参比电极主要有：金属/不溶性盐电极、金属/氧化物电极或金属电极等。

阳极保护直流电源应根据所需的电流和电压来选择，一般需要低电压、大电流的直流电源。电源的电压应大于被保护设备建立钝化时的槽电压和线路电压之和。由于致钝电流密度和维钝电流密度差别不大，采用大容量整流器进行致钝、小容量的恒电位仪来维持钝

化是比较有利的。

8.2.3 两类电化学保护的比较

阳极保护和阴极保护都属于电化学保护，都使用在导电性环境中，对于被保护的金属都能有效降低金属腐蚀速率，但阳极保护和阴极保护又具有各自的特点，对它们比较如下。

(1) 被保护金属：从理论上看，阴极保护对一切金属(除负保护效应金属之外)都可采用，而阳极保护只适用于能实现阳极钝化的体系，否则反而会加剧金属的腐蚀溶解，所以阳极保护对象比阴极保护要窄得多。

(2) 保护电位偏离造成的后果：阴极保护时电位偏离，可能只是保护效率的变化，不会加速腐蚀(自钝化金属除外)，造成严重后果；而阳极保护时，电位下降到活化区，或上升到过钝化区，都有可能导致腐蚀增大，造成严重的腐蚀后果。

(3) 保护电位过负的后果：阴极保护时电位过负可能造成氢脆，对加压设备是很危险的；而阳极保护时被保护设备是阳极，氢脆只会出现在辅助阴极上，危险性要小得多。

(4) 辅助电极的选择：阴极保护的辅助电极为阳极，易发生腐蚀，所以在强腐蚀环境的化工介质中采用阴极保护时，辅助阳极材料较难选择；而阳极保护的辅助电极是阴极，本身受到一定程度的保护，辅助电极的材料容易选择。

(5) 外加电流值：阴极保护中外加电流值较大且不代表金属腐蚀速率，只要电位控制得当，理论上金属腐蚀速率可降到零；阳极保护外加电流值较小，当达到稳定钝化后，维钝电流密度接近保护金属的实际腐蚀速率，通常代表被保护金属的腐蚀速率。

(6) 电源容量：阳极保护开始为了建立钝化，使电流增大达到致钝电流密度，这个致钝电流比日常保护电流大成百倍，所以阳极保护的电源容量一般要比阴极保护时大得多。

(7) 外加电流分布均匀性：阴极保护电流分布不均匀，因此所需辅助电极数量比阳极保护多。

(8) 屏蔽效应：阴极保护中存在明显屏蔽效应，而阳极保护时，其影响比较小。

(9) 介质的腐蚀性：阴极保护不宜于强腐蚀性介质中，否则保护电流太大，保护效果不佳；而阳极保护可用于弱、中、强乃至极强的腐蚀性介质中。一般情况下，在强氧化性介质中。可以优先考虑采用阳极保护；当两种保护都可采用且保护效果相差不多的情况下，则优先考虑采用阴极保护；如果氢脆不可忽略时则要采用阳极保护。

(10) 安装运转费用：阴极保护对电源要求不严，但保护电流值很大，故设备安装费用低而运行费用高；阳极保护恰恰相反，需要恒电位仪及参比电极，设备费用高而运行费用较低。

8.3 表面涂层保护

在金属表面形成保护性覆盖层，可使金属制品与周围介质隔离开来，或者利用覆盖层对基体金属的电化学保护或缓蚀作用，达到防止金属腐蚀的目的。

保护性覆盖层的基本要求如下。

(1) 结构紧密、完整无孔、不透过介质。

(2) 与基体金属有良好的结合力，不易脱落。

(3) 具有高的硬度与耐磨性。

(4) 均匀分布在整个被保护金属表面上。

表面保护涂层种类繁多，通常按照保护层的材质分为金属覆盖层和非金属覆盖层。它们可通过化学法、电化学法或物理方法实现。

8.3.1 金属覆盖层

金属覆盖层保护是在金属表面覆盖上一层或多层耐蚀性较强的金属或合金涂层(或镀层)，尽量避免金属和介质直接接触，以防止腐蚀的方法，是金属材料的主要防护技术。这种保护方法主要用来防止大气腐蚀和满足某些功能性金属涂层的需要。由于它们的作用较大，因此在防护技术中得到广泛的应用。在国防工业、机械制造、仪器、电子工业制造以及航空、船舶、汽车制造等工业中用得最多。

金属覆盖层的分类方法很多。按照使用目的不同可将覆盖层分为防护性覆盖层、装饰性覆盖层和功能性覆盖层三大类；按照覆盖层金属与基体金属在腐蚀电池中的电化学性质金属覆盖层又可分为阳极覆盖层和阴极覆盖层。如果覆盖层金属在介质中的电位比基体金属电位更负，则前者为阳极，后者为阴极，故称为阳极性覆盖层(电镀中称为阳极性镀层)，如钢上镀 Zn、Cd 等。阳极性覆盖层的优点是，当镀层有微孔时，由于电化学保护作用，仍然使基体金属得到保护，不影响它的防蚀作用。阳极性覆盖层常用于保护在大气、淡水和海水中工作的金属设备。如果覆盖层金属的电位比基体金属的电位更正，则称为阴极性覆盖层(电镀中称为阴极性镀层)，如钢上镀 Sn、Pb、Ni、Cr 等都属于阴极性镀层。该镀层若有孔隙，则形成小阳极大阴极的腐蚀电池，加速孔隙处铁基体的腐蚀，危害性更大。因此，镀层制造要求比较严格，只有在完整无孔的情况下才起保护作用。改进工艺、增加镀层厚度或者采用封孔处理等方法均可避免或降低孔隙率。值得注意的是，阳极性镀层在一定条件下会转变为阴极性镀层，应视覆盖层所处的介质和条件而定。例如，当溶液的温度升高到 70～80℃时，锌镀层将由阳极性镀层转变为阴极性镀层。这种转变是由于金属镀层表面形成了化合物薄膜，使镀层的电位升高的缘故。

金属覆盖层的加工方法有电镀、化学镀、热喷涂(火焰、等离子、电弧)、渗镀、热浸镀、包镀等。

1. 电镀

电镀是将材料或部件浸入含有要镀金属离子的溶液中，在直流电的作用下，电解液中的金属离子在阴极表面还原，并沉积到表面，形成具有一定性能的金属镀层的工艺过程。电镀时，把待镀的零部件作为阴极与直流电源的负极相连接，把作为镀层金属的阳极与直流电源的正极相连接。电解槽中注入含有镀层金属离子的盐溶液(包括各种必要的添加剂)。

目前镀层金属有由单一金属元素组成的单金属电镀层，如 Ni、Cr、Zn、Cu、Sn、Cd、Co、Pb、Ag、Au、Pt 等；两种或两种以上元素组成的合金电镀层，如 Zn-Ni、Cu-Sn、Cu-Zn、Sn-Ni、Ni-Fe、Zn-Ni-Fe、Zn-Fe-Co 等；以及在覆盖层的金属相中不连续地弥散分布着金属或非金属的固体颗粒的复合电镀层，如 Ni-SiO_2、Ni-SiC 等。

电镀具有以下优点：镀层均匀，连续、致密、孔隙率小、纯度高，与基体结合时机械

结合牢固，因而防护性能好；可在很大的范围内控制镀层厚度与质量；无须加热或加热温度不高；成本低，镀层金属材料及电能消耗均减少；劳动条件尚可，生产时比较安全；镀层外观精美，装饰性能良好；可根据制件特殊要求，获得各种功能性镀层。但一般只适于较小型部件，对大型工件，电镀应用受到限制。电镀法广泛用于各种五金零件、仪器、仪表等工业产品。

2. 化学镀

化学镀是指不利用外加电源，而利用氧化还原反应，将溶液中的金属离子还原并沉积在具有催化活性的镀件表面上，使之形成金属镀层的工艺方法。被还原沉积的金属具有催化活性，沉积一旦开始，便会持续不断地进行下去，不会因镀层厚度的增加而减慢或停止，是自催化的氧化还原过程，亦称为不通电镀、自催化镀或异相表面自催化沉积法。

与电镀相比，化学镀具有许多优点：不需要电源设备，浸镀或将镀液喷到零件表面即可，操作简单；镀液的分散能力特别好，镀层厚度均匀、致密、孔隙少；不受零件复杂形状的影响，没有明显的边缘效应，深孔、盲孔、细长管及腔体件内表面，均可获得均一的镀层；不仅可以在金属表面上，而且可以在经过特殊镀前处理后的非金属(如塑料、玻璃、陶瓷等)表面直接进行化学镀；具有较好的外观、较高的硬度和耐蚀性。化学镀的主要缺点是镀层较薄(5～12μm)，脆性大；镀液稳定性差，使用寿命短，维护、调整和再生困难；一般化学镀工作温度比较高(化学镀铜除外)，需要加热设备；镀种较少且成本较高。

化学镀有镀 Ni、Cu、Co、Ag、Au、Pt 等，以及各种合金和复合镀层，其中最为常用的是化学镀镍和化学镀铜。化学镀镍层是含有磷或硼的合金镀层，具有优异的耐蚀、耐磨性能和较高的硬度，已经在石油、化工、航空、航天、汽车、电子、计算机、纺织、采矿等行业得到广泛的应用。化学镀铜在制造印刷电路板等电子工业中应用较为广泛。

3. 热喷涂

热喷涂也叫热喷镀，是以燃烧能或电能为热源，采用专用的设备(喷枪)将加热到熔融或接近熔融的丝状或粉状金属涂覆材料，借助高压空气或保护气氛使其雾化，然后喷射到零部件或基体材料表面形成均匀沉积层，具有特殊性能的工艺过程。热喷涂可以制造耐热性、耐磨性和耐蚀性等的防护层，也可以用于磨损件的尺寸恢复，达到节约金属材料和提高耐磨性的目的。热喷涂技术已广泛应用于航天、航空、兵工、原子能和其他尖端科学的领域中。

热喷涂按热源的形式可以分为两大类：以燃烧能为热源的称为气喷涂，包括火焰喷涂和爆炸喷涂；以电能为热源的称为电喷涂，包括电弧喷涂、等离子喷涂和高频感应喷涂。等离子喷涂是最重要的热喷涂法，已获得广泛的应用，它能保持熔化金属不氧化，并使微粒强有力地撞击工件，从而得到的涂层氧化物少且孔隙度小(大约0.5%～2%)。但是当用火焰或电弧喷涂时，就不能防止氧化，微粒的撞击也小，造成较高的氧化物比例和较大的孔隙(3%～7%)。由于涂层有孔隙，常需用油漆封闭。但由于电弧喷涂成本低，生产效率高，目前仍得到广泛应用。

喷涂的材料可以是 Al、Zn、Sn、Pb、Cu、Ni、Mo、Ti、Ta、W 等纯金属，也可以是 Ni-Cr、Ni-Al、碳素钢、不锈钢、超硬质合金、黄铜、铝青铜等合金或其他金属的复合材料。由于高能高温等离子源的出现，允许采用熔点很高的涂覆材料，如氧化物(Al_2O_3、Cr_2O_3、ZrO_2)、碳化物(如 Co-WC 复合材料)、硅化物(如 $ZrSiO_4$)、硼化物和

氮化物等。

热喷涂技术具有如下特点：喷涂效率高；方法简单，设备可以移动，特别便于室外大型工程结构的防护处理，如桥梁、起重机框架；取材范围广，可以喷涂金属、合金、陶瓷、塑料等有机高分子材料；适用于金属、陶瓷、玻璃、石膏、木材、布、纸等几乎所有固体材料表面；可使基体保持较低的温度，一般温度可控制在 30～200℃，从而保证基体不变形；沉积速度快；涂层厚度较易控制；不受被涂件的形状和尺寸限制，便于产品的局部涂覆等；但还有许多问题有待解决，如热喷涂涂层与基体的结合力较低，孔隙率较高，膜层均匀性较差等。若热喷涂技术与涂漆配合能有更好的耐蚀效果。如 1965 年我国在建造南京长江大桥时采用气喷枪喷锌加涂六道耐磨漆，经使用 16 年后仍完好如初。武汉长江大桥每年都需涂漆，从一端刷到另一端正好一年(图 8.9)。


(a) 南京长江大桥


(b) 武汉长江大桥

图 8.9 长江大桥实物

4. 渗镀(表面合金比)

渗镀法是把金属部件放进渗镀层金属或它的化合物的粉末混合物、熔盐浴及蒸气等环境中，通过热分解或还原等反应析出的金属原子在高温下扩散，使一种或几种金属元素渗入工件表面，形成与基体成分和性能不同的合金扩散层。因此，又称为表面合金化或扩散镀。实际上渗透过程是一个热化学过程，因此，渗镀过程有时又称为化学热处理。在渗透区域内，渗透元素与基体元素起化学反应，并可能分别形成固溶体、析出物和化合物类型的表面层。渗镀的方法有固渗(粉末包渗法)，液渗(把欲渗金属粉末和粘结剂调成料浆、镀于工件表面)和气渗(借助于氢气或氩气等把固体渗剂反应成气体带到工件表面)。此外还可与其他镀覆方法联合，如经过电镀、化学镀、喷镀、热浸镀或真空镀膜后再进行渗镀。最常见的是 Si、Cr、Al、Ti、B、W、Mo 等渗镀层及多元共渗等。这类镀层均匀、厚度可控、无孔隙、热稳定性好、与基体结合牢固，不会因温度急剧变化而造成镀层脱落，不但有良好的耐蚀性，还可改善材料的其他物理化学性能。但是这种方法需要高温加热，可能引发各种缺陷，如工件变形，其他性能恶化等。

在钢铁、合金钢、不锈钢以及超级耐热合金表面上都能得到渗铝层，它具有抗含有 V_2O_5 和 Na_2SO_4 的燃气中的热腐蚀的能力。因此，可作发动机和燃气轮机叶片的保护层。渗铬层比渗铝层有更高的耐蚀性，可满足耐腐蚀、抗高温氧化、抗热腐蚀和耐磨的综合要求。渗硅层对海水和各种酸具有高抗蚀能力，尤其对盐酸等非氧化性酸具有突出的抗蚀能力。对于特别难熔金属，如 Mo、W、Nb 上渗硅，可使抗氧化能力大为提高。但渗硅的生产工艺不如渗铝、渗铬成熟。渗镀的优点是用加热扩散方法制取的，其渗层与基体之间是

冶金的合金化结合，具有结合牢固，不容易脱落的特性。

5. 热浸镀

热浸镀亦称热镀，是将被保护金属浸渍在另一种熔点较低的熔融金属浴中，经过一段时间取出，在其表面形成一层保护性金属覆盖层。热浸镀镀层是由合金层和纯镀层金属层构成的复合镀层。镀层金属的熔点必须比被镀金属的熔点低得多。被镀金属材料一般为钢、铸铁及不锈钢等，选用的液态金属有 Al、Zn、Sn、Pb 及锌铝合金等。工业上常用热镀法制取镀锌钢板(俗称白口铁)和镀锡钢板(俗称马口铁)。镀锌层具有良好的耐大气和水腐蚀性能，因镀锡层无毒，又能耐有机酸的腐蚀，所以马口铁片常用于制造食品罐头容器。通常热镀锌温度在 450℃左右，为改善镀锌层质量，可在锌浴中加 0.2% Al 和少量 Mg。热镀锡温度为 310～330℃，与电镀法相比，热镀层较厚，在相同环境中，寿命较长。20 世纪 70 年代后开发的热浸镀锌铝合金镀层，其耐蚀性能优于单一的热浸镀锌层，并取得了较快的发展。热浸镀的优点是镀层较厚，具有较长的防腐蚀寿命；镀层与基体之间形成合金层，具有较强的结合力；成本低、产量大，特别适用于板材、带材、线材的大批量连续生产。缺点是镀层不均匀，金属消耗量较大。

6. 物理气相沉积(简称 PVD，亦称真空镀)

是指在真空条件下，将金属气化成原子、分子或离子，直接沉积到镀件表面上的方法。真空镀包括真空蒸镀、溅射镀和离子镀。真空镀具有无污染、无氢脆，适于金属和非金属多种基材，且工艺简单等特点。但有镀层薄、设备贵，镀件尺寸受限的缺点。

真空蒸镀是在真空(10^{-2} Pa 以下)容器中把欲镀金属或合金加热熔化，使其蒸发或升华，并沉积在镀件表面上，形成金属膜(层)的工艺。加热方法有电阻加热、电子束加热、高频感应加热、电弧放电或激光加热等，常用的是电阻加热。真空蒸镀的镀料一般选择熔点不太高而蒸气压较高的金属材料，如 Al、Ag、Zn、Ni、Cr 等。某些高熔点化合物如 SiO_2、ZrO_2 也可作真空蒸镀的蒸发料。真空蒸镀膜层比电镀层孔隙率低、耐蚀性高，膜层平滑光亮、反射性能好、沉积速度快。但其结合力不如电镀层。真空蒸镀可用来镀覆铝、黄铜、镉、锌等防护或装饰性镀层，电阻、电容等电子元件用的金属或金属化合物镀层，镜头、车灯、反光罩等各种光学薄膜、工艺品等用的金属化合物镀层。

溅射镀是在真空条件下(0.1～1Pa)，利用荷能粒子(通常为气体正离子)在强电场作用下轰击镀层材料作阴极的靶材，使靶材表面某些原子挥发逸出，溅射到靶材附近的工件上，以原子或分子状态沉积在被镀金属表面上形成膜层。溅射分为阴极溅射、磁控溅射、等离子溅射、高频溅射、反应溅射、吸气剂溅射、偏压溅射和非对称交流溅射等。它与蒸发镀相比，溅射镀具有结合力强、能镀覆与靶材成分完全相同的镀层、镀层材料不受熔点和蒸气压的限制等优点，因此特别适用于高熔点金属、合金、半导体和各类化合物的镀覆。可以说，它是真空蒸发镀的一种发展。缺点是沉积速度不如真空蒸发镀，镀件温升较高(150～500℃)。目前溅射镀主要用于制备电子元器件上所需的各种薄膜，还可用于光学零器件等的薄膜，也可用来镀覆 TiN 仿金镀层及在 TiN、TiC、WC 等超硬涂层，MoS_2 等耐磨涂层，Al_2O_3 等隔热涂层，Co－Cr－Al－Y 等耐高温涂层等。

离子镀是在真空条件下，利用气体放电使气体或被蒸发物质部分电离，在气体离子或被蒸发物质离子轰击作用的同时通过扩散与电场作用把蒸发物质或其反应物沉积在镀件表面形成与基体牢固的镀覆层。它兼有蒸发镀的沉积速度快和溅射镀的离子轰击清洁表面的

特点。特别具有膜层附着力强、绕镀性好、可镀材料广泛等优点。另外，离子镀对零件镀前清理的要求也不甚严格。与电镀比较，离子镀还具有无氢脆和无废液污染的优点，尤其适合高强度钢表面镀覆。同时，还可镀覆水溶液难以沉积出来的金属铝等新型镀层。但因设备比较复杂，价格高，目前工业生产中还不能普遍使用。离子镀可用于装饰、表面硬化、电子元器件及光学器件等。

7. 化学气相沉积(简称 CVD，亦称气相镀)

它是利用镀层材料的挥发性化合物气体发生分解，在已经加热的工件表面发生化学反应，生成一种金属或化合物的固态薄膜或镀层的工艺方法。通常化学气相沉积的反应温度范围大约为 900～2000℃，取决于沉积物的特性；它的源物质可以是气态、液态和固态。特点是可以在大气压(常压)或者低于大气压(低压)下进行沉积，一般说来，低压效果要好些；能比该物质熔点低几百度的温度下进行沉积；镀层的化学成分可以改变，从而获得梯度沉积物或者混合镀层；可以控制镀层的密度和纯度；绕镀性好，可在复杂形状的基体上以及颗粒材料上镀制；不需要真空镀所要求的高真空，设备简单；重复性好，适用于大批量生产等。化学气相沉积镀层可用于制备要求耐磨、耐蚀、抗氧化以及有某些电学、光学和摩擦学性能的部件。

8. 机械方法

金属涂层可通过以下几种机械方法形成。

(1) 贴镀：把冲击料(如玻璃球)、表面处理剂、镀覆促进剂、金属粉和零件一起放入镀覆用的滚筒中，通过滚筒滚动时产生的动能，把金属粉冷压到零件表面上形成单一镀层、合金镀层、混合镀层或多层镀层。贴镀的优点是厚度均匀、无氢脆、室温操作、耗能少、成本低等。适于镀覆的金属有锌、铝、锡、铜等软金属。适于镀覆的零件有螺钉、螺母、垫片、铁钉等小零件，零件尺寸一般不超过 150mm，质量不超过 1.5kg。机械镀特别适用于对氢脆敏感的高强钢和弹簧。但零件上孔不能太小、太深，零件外形不得使其在滚筒中互相卡死。

(2) 包镀：将耐蚀性能良好的薄层金属或合金在加温加压的条件下，通过辗压或其他方法包覆在被保护基体金属或合金表面上形成包覆层或双金属层的工艺。这样就可以使基体金属的优良机械性能和表层金属的耐蚀性能很好地结合起来，这类辗压的材料，称为"双金属"。工业上常用的包覆层有铝包覆层、铜包覆层、镍包覆层和不锈钢包覆层，如不锈钢板上包覆薄层镍、高强度铝合金表面包覆纯铝层等。包镀是消除涂层孔隙的最好方法，但包覆层不能很薄，而且结合力不如发生合金化时那样好。除了采用传统的轧制工艺完成板材和带材的包镀外，近年来发展了多种新型包覆工艺，如连续铸造、压结粉末、深度冲压、电焊等。

(3) 爆炸镀：涂层金属板和基体通过爆炸焊在一起。

(4) 挤压：基体材料和涂层金属被挤压在一起。

(5) 堆焊：涂层金属的堆焊，如高合金钢。

8.3.2 非金属覆盖层

非金属覆盖层可分为有机覆盖层和无机覆盖层。

1. 有机覆盖层

有机覆盖层主要包括涂料涂层、硬橡皮覆盖层、塑料涂层、防锈油脂和柏油或沥青镀层等。

1）涂料涂层

涂料涂层也叫油漆涂层，因为涂料俗称油漆。涂料保护层指对金属的腐蚀具有阻碍和抑制作用的涂层。涂料一般由四个主要部分组成，即成膜物质、颜料、溶剂和助剂。涂层的保护效果取决于多方面的因素，如被保护金属的表面处理、与之联合应用的保护措施、涂层的选择与配套、涂层的总厚度、涂装的操作方法及技巧等。

涂层对金属的保护作用，来自于多方面，主要有屏蔽作用(或隔离作用)、缓蚀作用和电化学保护作用。屏蔽作用是指涂料在被涂基体表面形成连续、致密的漆膜后，把金属与介质隔开，可以阻碍环境中的腐蚀介质侵蚀基体金属。缓蚀作用是指借助涂料中的组分与基体金属反应使其钝化或表面生成保护性的物质，提高保护效果。例如，含有碱性物质的颜料遇水后能使基体金属表面维持弱碱性而起缓蚀作用。电化学保护作用是指在涂料中加入能成为牺牲阳极材料的金属颜料，一旦腐蚀介质渗入后，与基体金属材料接触的金属颜料优先发生腐蚀，从而保护基体金属，如涂刷到钢板上的富锌底漆。

通常，一种涂层不能同时满足防腐、装饰等使用要求，因此，一般的涂层结构包括底漆、中间漆和面漆。底漆直接与金属接触，是整个涂层体系的基础，必须具有良好的附着性和耐蚀性；中间漆是为了与底、面漆结合良好，有时也为了增加涂层厚度以提高屏蔽作用；面漆直接与外界环境接触，要具有耐化学环境腐蚀性、抗紫外线、耐候性等，同时还使表面美观。要根据环境的腐蚀性选择填料的类型、涂刷层数及涂层厚度，要保证底漆、中间漆和面漆是相容的。

将一定黏度的涂料用各种方法涂覆在清洁的金属表面上，干燥固化后，可得到不同厚度的漆膜。根据需要可采用刷涂、浸涂、滚涂、喷涂以及经济效益比较高的静电喷涂、电泳涂装、粉末喷涂等涂装方法，使金属或非金属表面获得涂料涂层。由于涂料涂层品种多、适应性广、施工方便、不受被保护设备的大小与形状的限制、成本较低，在金属防护中应用极为广泛。但涂层通常都比较薄(小于1μm)，有孔隙，且机械性能一般较差。在实际施工中，尤其是大面积施工或难施工的部位，较难形成完整无孔的漆膜，同时，在设备的运输、安装及生产过程中，难免会使漆膜破坏。在强腐蚀介质、高温及受较大冲刷、振动、摩擦等作用的场合下，漆膜破坏会形成小阳极大阴极的腐蚀电池而使金属遭受腐蚀，所以在苛刻的条件下应用受到一定的限制。

目前，涂料种类繁多，常用的涂料有油脂涂料、酚醛树脂涂料、沥青树脂涂料、醇酸树脂涂料、硝基涂料、过氯乙烯涂料、环氧树脂涂料、聚氨酯涂料、有机硅耐热涂料、无机富锌底漆等。现在军工产品(武器、弹药、军用车辆)、飞机、军舰、桥梁、建筑物、家电、家具等外表面广泛采用涂料涂层保护。

2）硬橡皮覆盖层

在生橡胶中混入30%～50%的硫进行硫化，可制成硬橡皮。它具有耐酸、碱腐蚀的特性，故可用于覆盖钢铁或其他金属表面作为防腐镀层。现在许多化工设备常用硬橡皮作衬里，其主要缺点是加热后会老化变脆，只能在50℃以下使用。

3）塑料涂层

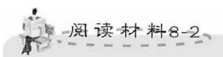
采用层压、黏结剂、粉末喷涂等方法，使塑料粘合在金属表面上形成的保护层称为塑

料涂层。由于塑料具有良好的耐酸、碱、盐溶液的侵蚀的性能，因此在化学工业得到广泛的应用。常用的塑料涂层有聚氯乙烯薄膜、聚乙烯薄膜、丙烯酸树脂薄膜、聚四氟乙烯薄膜等。其中聚四氟乙烯薄膜具有极好的耐蚀性，能耐各种浓度和较高温度下的无机酸、碱、盐类溶液和较低温度下强氧化剂的腐蚀，人们称之为“塑料王”。塑料镀层除用于化学工业金属容器衬里外，还可制成一种具有黏性的塑料带，把它缠贴在金属管道的外面，可防止土壤腐蚀。

4）防锈油脂

防锈油脂用于金属机械加工过程中工序间对加工金属零件的暂时性保护。防锈油脂是由基础油脂、油溶性防锈剂和其他辅助添加剂组成的。它能比较牢固地吸附在金属表面，形成薄而致密的保护层，防止金属腐蚀。

基础油主要是矿物油、润滑油、合成油、凡士林、煤油、机油、地蜡、石蜡、石油脂等。由于基础油或成膜材料不同，形成的膜性质也不同；防锈剂溶于基础油中起主要防锈作用；不同特性的辅助剂可以提高其使用性能。详见阅读材料8-2。



暂时性覆盖层

长久性的覆盖层用以长久地覆盖在金属表面上来达到保护目的。但是有些机械零件、工具、精密仪器、量具、滚珠轴承等，在工序间加工、装配、运输和储存过程中，只需要暂时性的防锈保护，为了这个目的可以在这些金属制件的表面施用暂时性的覆盖层。因此，暂时性覆盖层，是指暂时达到金属防锈效果，当制件在使用前可以很方便地除去，使金属表面恢复原来状态的覆盖层。工业上使用的暂时性覆盖层种类多、范围广，主要有防锈油脂、可剥性塑料两类。

1. 防锈油脂

防锈油脂品种繁多，国内外有百余种品种，有的已列入国家标准，进行系列化生产。若按其状态和性能可分为液体防锈油、稀释型防锈油和防锈脂。若按用途则可分工序间防锈油(置换型防锈油)、长期封存防锈油和防锈润滑两用油等。防锈润滑两用油又可分为内燃机防锈油、液压设备防锈油、防锈仪表油、防锈机械油。下面简要介绍置换型防锈油、封存防锈油脂和防锈润滑两用油。

(1) 置换型防锈油。它是一种黏度比较小的防锈油，能把金属表面的水膜和汗液置换成油膜(即所谓水膜置换性、汗液抑制性)，同时能牢固地附着于金属表面上，并形成紧密的保护膜，从而阻止水分和外界腐蚀性物质对金属的腐蚀。用于工序间防锈。

(2) 封存防锈油脂。原材料或成品进行长期封存时，使用的防锈油或防锈脂，统称为封存防锈油脂。常用于工厂仓库中零、部件的长期或中期封存，也用于仪表、枪炮、小型武器的长期或中期封存。整机和原材料都需要用封存防锈油脂进行封存。适用于封存用的防锈油脂的种类很多，有液体防锈油(有全浸型和涂覆型)、溶剂稀释型防锈油(有软膜型和硬膜型)和防锈脂(有加温涂覆脂和常温涂覆脂型)。此外还有某些置换型防锈油，如204-1、沪石201等常作为中期或长期封存油用。封存防锈油应具备8个特性：防锈性(防锈期2～3年或3～5年)、保持性(附着力强，不流失，高温下挥发小，低

温下不凝固、不脆裂、不脱落)、清洗性(易清洗启封)、通用性(对黑色、有色金属及镀层有良好的防锈性,对非金属有适应性)、氧化安定稳定性(长期储存和使用不氧化变质、不成胶,高温在150~300℃时不氧化分解)、中和置换性(能中和置换金属表面的水分和汗迹,即具有洗净性)、储存安稳性(无沉淀挤出、色泽美观、无特殊气味)、经济性(货源充足,价廉)。

液体防锈油分全浸型和涂覆型两种。全浸型具有黏度小、添加剂含量少、腐蚀性小的特点,有抗氧化剂。涂覆用的封存液体防锈油也称薄层油。其特点是无溶剂、膜软、厚度随基础油而不同、可加温或不加温使用、防锈性好,但易流失。其应用较为广泛。

(3) 防锈润滑两用油。它是具有防锈与润滑双重作用的油品,既可作为封存防锈油用,又可作为机器工作润滑油用。但是对不同的使用对象有不同的含义。对发动机润滑油来说,所谓两用油是要求具有良好的防锈性和浮油分散性,要解决发动机在使用、停车和储存时的防锈问题。对液压设备,一般机械和小型武器所用的润滑油比较突出的问题是防锈与抗磨或者润滑性能。而透平油则又要求有良好的防锈性和抗氧化性能。针对不同的使用要求提出相应的解决办法是切实可行的。根据防锈润滑两用油的不同使用要求,有内燃机防锈油、液压设备防锈油、防锈仪表油和防锈机械油等。

2. 可剥性塑料

在暂时性覆盖层中,国内外已发展了一种可剥性保护膜。使用最多的是可剥性塑料,取代了部分防锈油脂封存。

可剥性塑料,是以塑料(成膜物质)为基体材料加入增塑剂、稳定剂、润滑剂、缓蚀剂、防霉剂、溶剂等加热或溶解而成。它是指将金属材料,零件等用塑料薄膜密封起来,待到要使用时,将塑料薄膜剥去。它操作干净、启封方便、加上大多数的可塑性保护膜与有色金属的适应性较好,对金属的防锈期长,故在国外应用较为广泛。

可剥性塑料的适用范围很广,可用在钢铁、铝合金等有色金属材料及其制品的长期封存或短期防锈,尤其适用于带有刃口和尖角之类的机械产品,能防止生锈和损伤,如齿轮、主轴、模具、量具、刃具及大型铝板等均可采用此法封存。其涂覆方法有浸、涂、刷、喷等法。

资料来源:陈鸿海. 金属腐蚀学. 北京:北京理工大学出版社,1995.

2. 无机覆盖层

无机覆盖层主要包括搪瓷涂层、玻璃涂层、硅酸盐水泥涂层、陶瓷涂层、化学转化涂层等,其中应用比较广泛的是化学转化镀层。

1) 搪瓷涂层

搪瓷又称珐琅,是类似玻璃的物质。搪瓷涂层是将K、Na、Ca、Al等金属的硅酸盐,加入硼砂等熔剂,喷涂在金属表面上烧结而成。为了提高搪瓷的耐蚀性,可将其中的SiO_2成分适当增加(如大于60%),这样的搪瓷具有耐酸特性,称为耐酸搪瓷。耐酸搪瓷常制成化学工业的各种容器的衬里,它能够抵抗在高温高压下有机酸、无机酸(氢氟酸除外)以及弱碱的侵蚀。搪瓷涂层具有极佳的耐蚀性和高温性能,且表面光滑有很好的装饰美化功能,在化学、医药、食品工业以及日常生活中应用十分普遍。但质脆易损,使用时应防止冲击和碰撞。

2）玻璃涂层

玻璃通常是指硅酸盐玻璃，主要由 SiO_2、CaO、Na_2O 组成，它具有优良的耐蚀性。如果预先把玻璃做成与金属容器形状相近似的容器，套在金属容器里面，然后放在炉中加热使玻璃与金属熔接起来，可得到所谓玻璃衬里容器。这种容器除具有很好的耐蚀性外，还具有一定的耐热性和耐压性。在制药、酒厂、食品厂中广泛使用衬玻璃的钢容器。

3）硅酸盐水泥涂层

将硅酸盐水泥料浆涂覆在钢铁表面，硬化后形成水泥涂层。由于它价格低廉、使用方便，而且水泥在硬化过程中所产生的石灰呈碱性，对大气、海水以及中性盐类水溶液(硫酸盐除外)的防蚀非常有效，同时钢与水泥的膨胀系数相近，且不易开裂，因此常用作大口径的钢铁水管的衬里，也可作冷、热水贮槽的衬里或外壁防护使用。涂层厚度为 0.5～2.5cm。使用寿命最长达 60 年。但硅酸盐水泥易受酸性气体及酸溶液侵蚀，不耐机械冲击及热冲击。

4）陶瓷涂层

陶瓷涂层又称高温涂层。它是采用热喷镀等方法将陶瓷材料镀覆于金属表面形成的涂层。近年来采用湿化学法获得陶瓷涂层的技术获得迅速的发展，其典型是溶胶-凝胶法。陶瓷涂层主要由氧化铝、氧化锆等耐高温氧化物与高温熔块所组成。涂层厚度一般在 0.3～0.5mm，工作温度在 1000～1300℃。在许多环境中具有优异的耐磨、耐蚀性能，同时还具有一定的力学性能，能耐高温、耐急冷急热、抗氧化、耐气体冲蚀以及良好的热震性和绝热、绝缘性能等。主要用于喷气发动机、燃烧轮机和其他燃烧器构件等。

5）化学转化涂层

化学转化涂层又称化学转化膜，是通过化学或电化学法，使金属表面原子与介质中的阴离子发生反应生成附着性好、耐蚀性优良的化合物薄膜。用于防蚀的化学转化涂层主要有下列几种。

(1) 钢铁的化学氧化膜。利用化学方法可在钢铁制件表面生成一层保护性的氧化膜。钢铁的氧化膜主要由磁性氧化铁(Fe_3O_4)组成，一般呈黑色和深蓝色(图 8.10(a))。在工业上称之为“发蓝”或“煮黑”。最常用的氧化处理有碱性氧化法和酸性氧化法两种。碱性氧化法可使钢铁表面生成蓝黑色的保护膜，故又称发蓝。碱性氧化是将钢铁制品浸入含 NaOH、$NaNO_2$ 或 $NaNO_3$ 的混合溶液中，在 140℃左右下进行氧化处理，得到 0.6～0.8μm 厚的氧化膜。酸性氧化法所得保护膜的耐蚀性和附着力都比碱性的好，而且氧化处理时间短，处理温度低，故较经济，薄膜厚度约为 5μm。

钢铁发蓝工艺是提高黑色金属防腐能力的一种方法，具有成本低、工效高、保持制件精度，特别适用于不允许电镀或镀漆的各种机械零件的防护处理。但应注意高温碱性氧化具有碱脆的危险。钢铁零件经氧化处理后，需要对膜层进行中和与钝化、填充(皂化)、浸油等后续处理，可提高其耐蚀性能和耐磨性能，具有一定的装饰效果。例如经肥皂液皂化或 $K_2Cr_2O_7$ 溶液钝化或浸油处理，可提高抗盐雾腐蚀性能几倍至几十倍。因此，钢铁的氧化处理常用作 200℃以下润滑油中工作的高精度零件、精密仪器、仪表及多种武器的装饰防护层。

(2) 铝及铝合金阳极氧化膜。它是将铝或铝合金制品作为阳极，放入硫酸、铬酸或草酸的电解液中，通以电流进行电解，在其表面生成几十到几百微米厚的多孔的 Al_2O_3 氧化膜。为了提高保护膜的耐蚀性、绝缘性和耐磨性等，氧化后要进行封闭处理。常用

$K_2Cr_2O_7$ 溶液处理使基体钝化，有时也采用沸水或水蒸气处理，氧化铝发生水合作用，体积膨胀，使微孔封闭，还可根据使用要求浸入有机物质(如清漆、熔融石蜡、各种树脂和干性油)的溶液中进行封闭。

氧化膜是一种很好的绝缘抗热保护层，其导热系数显著低于金属。氧化膜的厚度一般在 5～20μm，硬质阳极氧化膜厚度可达 60～250μm。这种氧化膜硬度高、耐磨，与基体金属结合非常牢固。未封闭的 Al_2O_3 膜，由于具有多孔性，可以吸附各种颜料、润滑剂、树脂，提高铝制品的防护、绝缘、耐磨和装饰性能。铝的阳极氧化膜在航空、汽车制造工业和民用工业中已得到广泛应用(图 8.10(b))。

(3) 磷酸盐膜。金属在含磷酸和可溶性磷酸盐的溶液中，通过化学反应在金属表面生成一层难溶于水的、附着性良好的结晶型磷酸盐膜的过程，称为金属的磷化或磷酸盐处理(图 8.10(c))。磷酸盐处理多用在钢铁上，工业上最广泛应用的有三种磷化膜：磷酸铁膜、磷酸锰膜和磷酸锌膜。磷化工艺分为高温(90～98℃)、中温(50～70℃)和常温(15～35℃)磷化。磷化处理的优点在于它可以在管道、气瓶和复杂的钢制零件或其他金属的内表面上，以及难以用电化学法获得防护层的零件表面上得到保护层。此外，磷化处理所需设备简单、操作方便、可用于自动化生产，成本低、生产效率高。

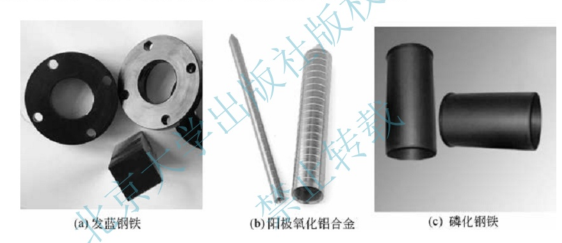

(a) 发蓝钢铁　(b) 阳极氧化铝合金　(c) 磷化钢铁

图 8.10　化学转化镀层实物

磷化膜厚度较薄，一般仅 5～6μm，本身强度不高且有一定脆性，但与基体结合良好，通常对基体金属的力学性能无明显影响，当磷化处理时伴随析氢，故对氢脆敏感材料应予以注意。由于磷化膜孔隙较大，耐蚀性较差，因此磷化后必须用重铬酸钾溶液钝化、肥皂液皂化或浸油等进行封闭处理。这样处理的金属表面在大气、矿物油、动植物油、苯、甲苯等介质中均有很好的耐蚀性，但在酸、碱、海水及水蒸气中耐蚀性较差。另外，磷化膜结晶粗糙，具有多孔结构，有良好的吸附能力，故浸油后常用于冷冲压工序间的润滑层或不浸油直接作为油漆的底层，可大大提高油漆的附着力。磷化膜具有高电阻，有很好的绝缘性。磷化膜还具有不影响焊接性和不浸润熔融金属的特性，使之获得相应的特殊用途。此外磷化后涂防锈油、防锈蜡、防锈脂等，耐蚀性极大改善。因此，磷化膜被广泛用于钢铁零件的耐蚀防护、镀漆底层、冷加工润滑、减摩、电绝缘等方面以及汽车、船舶、机械、兵器以及航天、航空工业中。

(4) 铬酸盐膜。将金属或镀层放在含有某些添加剂的铬酸、铬酸盐或重铬酸盐溶液中，用化学或电化学方法进行钝化处理，在金属表面上生成一层由三价铬和六价铬的化合物组成的钝化膜的工艺过程称为铬酸盐处理，简称钝化处理。厚度一般为 0.01～0.15μm。

随厚度不同，铬酸盐的颜色可转变为红褐色、玫瑰色、金黄色、橄榄绿色、紫红色、浅黄色、青白色甚至黑色，从而赋予金属表面美丽的装饰外观。在铬酸盐钝化膜中，不溶性的三价铬化合物构成膜的骨架，使膜具有一定的厚度和机械强度；六价铬化合物分散在膜内部，起填充作用。当膜受到轻度损伤时，六价铬会从膜中溶入凝结水中，使露出的金属表面钝化，起到修补钝化膜的作用。因此，铬酸盐膜的有效防蚀期主要取决于膜中六价铬溶出的速率。铬酸盐钝化膜常作为锌、镉镀层的后处理工序，大大提高镀层的耐蚀性能，如电镀锌层经钝化处理后，耐蚀性可提高几倍乃至几十倍。铬酸盐处理也常用于处理其他金属材料，如铝、铜、镁、锡、镍及其合金。

8.4 缓 蚀 剂

缓蚀剂是一种当它以适当的浓度或形式存在于环境(介质)中时，可以防止或减缓腐蚀的化学物质或几种化学物质的混合物。缓蚀剂又叫作阻蚀剂、阻化剂或腐蚀抑制剂等。

缓蚀剂保护技术已经发展成为一项重要的防腐蚀技术，它也是一种改变腐蚀环境的保护方法。目前已广泛用在石油化工、机械制造、冶金和能源等许多部门。近几十年来，每年都有大量的缓蚀剂专利公布，许多缓蚀剂已经商品化。有关缓蚀剂的第一份专利是英国人于1860年申请的。早期的缓蚀剂研究以无机缓蚀剂为主；20世纪20年代，有机缓蚀剂开始得到应用并转向有机合成缓蚀剂。我国缓蚀剂的发展起源于20世纪50年代。1953年研制了天津若丁。总的来说，缓蚀剂的试验、开发、理论与应用研究都有很大的发展。

采用缓蚀剂保护时，缓蚀剂的保护效率常用缓蚀效率(简称缓蚀率)或叫作抑制效率 I 来表示

$$I=\frac{v_0-v}{v_0}\times100\%=\frac{i^{\circ}_{corr}-i_{corr}}{i^{\circ}_{corr}}\times100\%=\frac{w_0-w}{w}\times100\% \qquad (8-4)$$

式中，v_0、v 分别为未加缓蚀剂和添加缓蚀剂时金属的腐蚀速率；v 为添加缓蚀剂后金属的蚀速率。v_0、v 可用任何通用单位，如 $g/(m^2\cdot h)$，$mg/(dm^2\cdot d)$，mm/a 等，但单位必须一致。i°_{corr}、i_{corr} 分别为未加缓蚀剂和添加缓蚀剂时所测得的腐蚀电流密度；w_0、w 分别为未加缓蚀剂和添加缓蚀剂时的材料的失重量值。

缓蚀剂的缓蚀效率越大，对体系的腐蚀抑制作用越大。其缓蚀效果与缓蚀剂种类、浓度、被保护材料以及介质等有关。缓蚀效率达到90%以上的为良好的缓蚀剂，若缓蚀效率达到100%，则意味着达到了完全保护。

也有采用抑制系数 γ 来表示

$$\gamma=\frac{v_0}{v}=\frac{1}{1-I} \qquad (8-5)$$

显然，缓蚀效率 I 越大，抑制系数 γ 也就越大，缓蚀剂的缓蚀效果也就越好。但是这种表示方法只适用于均匀腐蚀的缓蚀效率。对于点腐蚀、应力腐蚀等局部腐蚀要用评价局部腐蚀的方法来表示。

缓蚀效率的测试方法主要有重量法和电化学法两种。重量法是最直接、最简便的方法。它是通过精确称量金属试样在浸入腐蚀介质前后的重量变化来确定腐蚀速率的方法。严格地说，此法只适用于均匀腐蚀。电化学法是实验室测量金属腐蚀速率的方法。通过塔

菲尔直线外推法、线性极化法、交流阻抗法等来测定缓蚀剂的缓蚀效率。

8.4.1 缓蚀剂保护的特点

缓蚀剂保护作为一种防腐蚀技术，具有用量少、投资少、见效快、保护效果好、设备简单、使用方便、成本低、用途广等一系列优点。

腐蚀介质中缓蚀剂的加入量很少，通常为0.1%～1%。对于被保护的设备，即使其结构比较复杂，用其他保护方法难以奏效的，只要在介质中加入一定量的缓蚀剂，就可以起到良好的保护作用。凡是与介质接触的表面，缓蚀剂都可能发挥作用。使用缓蚀剂不必有复杂的附加设备，无须对金属进行特殊的处理。缓蚀剂不仅可有效地减轻金属的腐蚀，同时还能保持金属材料原来的物理力学性能不变，有时在保护金属的机械强度、加工性能以及改善生产环境、降低原料消耗上也有一定的效果。

采用合适的缓蚀剂及保护工艺，可以取得良好的保护效果，保护效率可达99%～100%。不但对金属的均匀腐蚀可采用缓蚀剂保护，对应力腐蚀、点腐蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀与腐蚀疲劳等也可采用缓蚀剂保护。多种缓蚀剂的配合使用，还可以同时保护与腐蚀介质接触的多种金属材料。缓蚀剂还可以和涂料、电化学保护等联合使用。

在选用缓蚀剂时应注意：首先缓蚀剂的应用条件具有高的选择性，针对不同的材料/环境体系选择适当的缓蚀剂。其次，缓蚀剂一般只用在封闭和循环的体系中，因为对于非循环体系或敞开体系来说，缓蚀剂溶解在体系中，其溶解量不仅随时间的延长而被逐渐消耗，而且随腐蚀介质流失、体系产物的取出而逐渐减少，缓蚀剂会大量地流失，不但成本高，而且有可能污染环境。如电镀和喷漆前金属的酸洗除锈、锅炉内壁的化学清洗、油气井的酸化、内燃机及工业冷却水的防腐蚀处理和金属产品的工序间防锈和产品包装等体系适用。但对于钻井平台、码头、桥梁等敞开体系则不适用。

此外，缓蚀剂通常在150℃以下使用；对于不许可污染产品及生产介质的场合不宜采用；许多高效缓蚀剂物质往往具有毒性，这使它们的使用范围受到了很大限制。

缓蚀剂主要应用于那些腐蚀程度中等或较轻系统的长期保护(如用于水溶液、大气及酸性气体系统)，以及对某些强腐蚀介质的短期保护(如化学清洗)。在强腐蚀性的介质(如酸)中，不宜用缓蚀剂作长期保护。

8.4.2 缓蚀剂的分类

缓蚀剂的应用广泛、种类繁多，至今尚无统一的分类方法。常见的分类方法有以下几种。

1. 按缓蚀剂对电极过程的影响分类

根据缓蚀剂在电化学腐蚀过程中，对阴极过程与阳极过程的抑制程度可分为阳极型、阴极型和混合型3种类型。

1）阳极型缓蚀剂

阳极型缓蚀剂又称阳极抑制型缓蚀剂。这类缓蚀剂通常由其阴离子向金属表面的阳极区迁移，氧化金属使之钝化，抑制阳极过程，增大阳极极化，使腐蚀电位正移，腐蚀电流下降，从而降低腐蚀速率，如图8.11(a)所示。这类缓蚀剂大部分是氧化剂，如铬酸盐、亚硝酸盐等。一些非氧化型的缓蚀剂，如苯甲酸盐、磷酸盐、硼酸盐、硅酸盐等本身并没有氧化性，但是在含有溶解氧的水中水解，产生氢氧根离子并在金属表面形成钝化膜，才

起到阳极抑制剂的作用，有效阻止金属及其合金的腐蚀。

阳极型缓蚀剂是应用广泛的一类缓蚀剂，常用于中性介质中，如供水设备、冷却装置、水冷系统等。使用时必须注意如用量不足又是一种危险的缓蚀剂。因为用量不足时，金属表面氧化程度不一致，不能使金属表面形成完整的钝化膜，部分金属以阳极形式露出来，形成小阳极大阴极的腐蚀原电池，从而引起金属的局部腐蚀。

2）阴极型缓蚀剂

阴极型腐蚀剂又称阴极抑制型缓蚀剂，通常是由其阳离子向金属表面的阴极区迁移，被阴极还原或者与阴离子反应而形成沉淀膜，使阴极过程受到抑制，增大阴极极化，从而使腐蚀电位负移，腐蚀电流下降，腐蚀速率降低，如图 8.11(b)所示。常用的阴极型缓蚀剂有 Ca、Mg、Zn、Mn 和 Ni 的盐，聚磷酸盐，As、Sb、Bi 和 Hg 等重金属盐，除氧剂 Na_2SO_4 和 N_2H_4 等。这类缓蚀剂缓蚀效果不如阳极型缓蚀剂，为了达到同样的效果，使用阴极型缓蚀剂的浓度要大一些。但阴极缓蚀剂在用量不足时，不会加速腐蚀，故称为“安全的”缓蚀剂。

3）混合型缓蚀剂

混合型缓蚀剂又称混合抑制型缓蚀剂。这类缓蚀剂既能抑制阳极过程，又能抑制阴极过程，腐蚀电位的变化不大，但腐蚀电流显著降低，如图 8.11(c)所示。这类缓蚀剂可分为含氮的有机化合物(如胺和有机胺的亚硝酸盐等)、含硫的有机化合物(如硫醇、硫醚、环状含硫化合物等)及既含氮又含硫的有机化合物(如硫脲及其衍生物等)3 类。

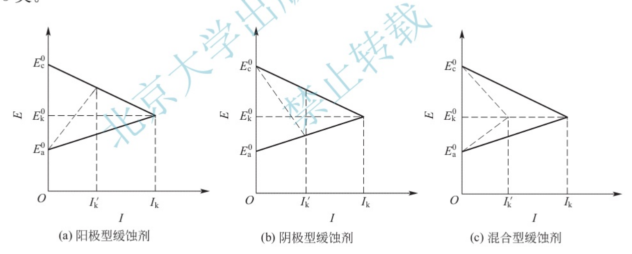


图 8.11　不同类型缓蚀剂的极化图

2. 按化学成分分类

按缓蚀剂的化学成分分类，可分为如下两种。

(1) 无机缓蚀剂。这类缓蚀剂往往与金属表面发生反应，促使钝化膜或金属盐膜的形成，以阻止阳极溶解过程，如硝酸盐、亚硝酸盐、铬酸盐、重铬酸盐、磷酸盐、聚磷酸盐、硅酸盐、碳酸盐、钼酸盐、硫化物等。

(2) 有机缓蚀剂。这类缓蚀剂往往在金属表面上发生物理或化学吸附，从而阻止腐蚀性物质接近金属表面，或者阻滞阴、阳极过程，如各种含氧、氮、硫、磷的有机化合物，胺类、杂环化合物、醛类、咪唑化合物等。

3. 按形成的保护膜特征分类

按缓蚀剂形成的保护膜特征分类可分为如下3种。

(1) 氧化(膜)型缓蚀剂。这类缓蚀剂本身是氧化剂或以介质中的溶解氧作为氧化剂，能使金属表面生成致密的、附着性好的氧化膜，造成金属离子化过程受阻，从而阻滞金属腐蚀。由于它们具有钝化作用，故又称为钝化型缓蚀剂或钝化剂。这类缓蚀剂缓蚀效率高、性能好，得到广泛应用。但用量不足时，也是危险性的缓蚀剂，应特别注意。钢在中性介质中常用的 Na_2CrO_4、$NaNO_3$、$NaMoO_4$ 等缓蚀剂就属于这一类。

(2) 沉淀(膜)型缓蚀剂。这类缓蚀剂本身并无氧化性，由于能与金属的腐蚀产物(Fe^{3+}、Fe^{2+})或和共轭阴极反应的产物(一般是 OH^-)反应，在金属表面生成有一定保护作用的沉淀膜，从而阻滞金属腐蚀。沉淀型覆盖膜一般比钝化膜厚而多孔，致密性和附着力都比钝化膜差，可能造成结垢，缓蚀效果较差，如在中性介质中常用的硫酸锌、聚磷酸钠、碳酸氢钙等。

氧化型和沉淀型两类缓蚀剂也常称作覆盖膜型缓蚀剂。它们在中性介质中很有效，但不适用于酸性介质。

(3) 吸附型缓蚀剂。这类缓蚀剂是能吸附在金属表面形成致密的吸附层，阻挡水分和侵蚀性物质接近金属，从而阻滞金属腐蚀。吸附型缓蚀剂多为有机物质组成，根据吸附机理又可分为物理吸附型(如胺类、硫醇和硫脲等)和化学吸附型(如吡啶衍生物、苯胺衍生物、环状亚胺等)两类。这类缓蚀剂在酸性介质中效果较好，如钢在酸中常用的缓蚀剂硫脲、喹啉、炔醇等类的衍生物。

4. 按缓蚀剂的溶解特性分类

按缓蚀剂的溶解特性分类，分为如下几种。

(1) 水溶性缓蚀剂。这类缓蚀剂是指以水为溶剂的缓蚀剂，主要是利用缓蚀剂分子在金属表面上生成不溶性的保护膜，将金属表面从活化态转变为钝化态的方法。通常作为酸、盐水溶液冷却水的缓蚀剂，也可用于机械加工过程的工序间的防锈水、防锈润滑切削液以及水处理的水质稳定剂中。常用的缓蚀剂有亚硝酸钠、硅酸钠、硼酸钠等。

(2) 油溶性缓蚀剂。这类缓蚀剂能溶于油中，作为防锈油(脂)的主要添加剂。它们大多是有机缓蚀剂。由于油溶性缓蚀剂分子的一端为亲金属和水的极性基团，另一端是亲油憎水的非极性基团，因此，这类缓蚀剂在油/金属界面发生有序的定向吸附，得到严密的排列结构，能有效地阻挡水分和氧气及其他腐蚀介质的侵入。所以，防锈油中加入少量的缓蚀剂，就可以实现防锈。一般认为，油溶性缓蚀剂中，分子量大的较好，但也有一定限度，如过大，则在油中的溶解度减少。常用的油溶性缓蚀剂为羧酸类、磺酸类、酯类、胺类及含氮化合物、磷酸盐或硫代磷酸盐等。

(3) 水油溶性缓蚀剂。它既溶于水又溶于油，是一种强乳化剂。在水中能使有机烃化合物发生乳化，甚至使其溶解。这类缓蚀剂有石油磺酸钡、羊毛脂镁皂、苯并三氮唑等。

(4) 气相缓蚀剂。气相缓蚀剂又称挥发性缓蚀剂，简称VPI。这种缓蚀剂具有足够高的蒸气压，即在常温下有一定挥发性，能很快充满包装容器，在金属表面上形成吸附膜，从而阻滞金属的腐蚀过程，起到防蚀作用。蒸气压是气相缓蚀剂的主要特征之一。气相缓蚀剂种类很多，常用的有6类：有机酸类、胺类、硝基及其化合物、杂环化合物及胺有机

酸的复合物和无机酸的胺盐。例如，亚硝酸二环乙胺和碳酸环乙胺等，用以保护钢铁和铝制品；苯并三氮唑及其衍生物可用以保护铜及铜合金。

气相缓蚀剂主要应用于气密空间，其主要使用方法有：把气相缓蚀剂粉末撒在被防护金属设备上，或装入纸袋、纱布袋中，或压成丸子放置于被防护金属设备、仪器四周；将气相缓蚀剂浸涂、刷涂或滚涂在纸上，在经干燥后制成防锈纸，用来包装金属构件、仪器等；将工件浸于含气相缓蚀剂的液体中，然后放入塑料袋中包装；将气相缓蚀剂溶于油中配制成气相防锈油；将气相缓蚀剂溶于乙醇、汽油等有机溶剂，通过浸、喷、淋使工件表面成膜。

气相防锈塑料是将气相缓蚀剂与“覆盖膜”一起涂在基膜上(基膜是聚乙烯，双层)，用热压法，压成包装袋薄膜，可以包装各种金属构件或成品。

5. 按使用介质的 pH 值分类

缓蚀剂按介质的 pH 可分为酸性介质(pH 取 1～4 或更小)缓蚀剂、中性介质(pH 取 5～9)缓蚀剂和碱性介质(pH 取 10～12 或更大)缓蚀剂。

6. 按被保护金属材料分类

缓蚀剂按被保护金属的材料可分为钢铁用缓蚀剂、铜和铜合金用缓蚀剂、铝和铝合金用缓蚀剂等。

7. 按缓蚀剂的用途分类

缓蚀剂按用途可分为酸洗缓蚀剂、锅炉缓蚀剂、冷却水缓蚀剂以及石油工业中应用的油井缓蚀剂、油罐用缓蚀剂等。

酸洗缓蚀剂主要有硫酸酸洗缓蚀剂、盐酸酸洗缓蚀剂、硝酸酸洗缓蚀剂、磷酸酸洗缓蚀剂、氢氟酸酸洗缓蚀剂等。常用的盐酸酸洗缓蚀剂如醛类、有机胺类、咪唑啉类及硫脲衍生物等；氢氟酸酸洗缓蚀剂如硫脲等；硝酸酸洗缓蚀剂如硫化物、亚硫酸盐、硫代硫酸盐、硫脲等。

工业循环冷却水缓蚀剂可分为密闭式和敞开式两种。在敞开循环冷却系统中常用的冷却水缓蚀剂如聚磷酸盐和铬酸盐混合使用的复合缓蚀剂；在密闭循环式冷却系统中采用的如聚磷酸盐、锌盐、硅酸盐等缓蚀剂。

油井缓蚀剂如甲醛、链状有机胺及其衍生物、咪唑啉及其衍生物、季胺盐类等。

油罐用缓蚀剂主要分防止油罐底部沉积水腐蚀用的水溶性缓蚀剂(如亚硝酸盐)、防止与油层接触的金属腐蚀的油缓蚀剂(如酰化肌氨酸及其衍生物)、防止油罐上部与空气接触的金属腐蚀用的气相缓蚀剂(如亚硝酸二环乙铵)3 种类型。

输油管缓蚀剂如有机化合物喹啉、环己胺、吗啉及二乙胺等。

8.4.3 缓蚀作用机理

不同缓蚀剂的保护机理也各不相同。通常用来解释缓蚀作用的主要理论有吸附理论、成膜理论和电化学理论 3 种。

1. 吸附理论

吸附理论认为缓蚀剂分子吸附在金属表面，形成了连续的吸附层，把腐蚀介质与金属

表面隔离开，从而起到抑制腐蚀的作用。目前普遍认为，许多有机缓蚀剂如胺类、亚胺类、硫醇及硫脲等含硫化合物、喹啉及吡啶等含氮化合物的缓蚀机理都可以用吸附理论来解释。这些有机缓蚀剂均属于表面活性物质，其分子由两部分组成，即亲水疏油的极性基(大多以电负性较大的N、O、S、P原子为中心原子)和亲油疏水的非极性基(如烷基)，当将缓蚀剂加入到介质中时，缓蚀剂的极性基容易定向吸附排列到金属表面上，如图8.12所示，极性基的一端被金属表面所吸附，改变双电层，以提高金属离子化过程的活化能，而由C、H原子组成的非极性基则远离金属表面，向上定向排列，形成连续的吸附层，这样便排除了水分子或氢离子等腐蚀性介质或使金属与腐蚀介质隔离，使之难于接近金属表面，从而起到缓蚀作用。缓蚀剂分子被吸附的原因可以归结为物理吸附和化学吸附两种。

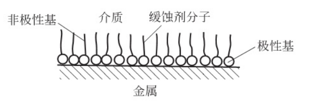


图8.12　缓蚀剂作用吸附理论示意

1）物理吸附

物理吸附是具有缓蚀能力的有机离子或偶极子与带电的金属表面产生静电引力和范德华力的结果。物理吸附的特点是：吸附作用小，吸附热小，活化能低，与温度无关；吸附快而可逆性大，易吸附，也易脱附；对金属无选择性；既可以是单分子吸附，也可以是多分子吸附；吸附物质与金属不发生直接接触，依靠保持在金属表面的水分子层使之与腐蚀介质隔开，防止介质对金属的腐蚀，是一种非接触式吸附。

2）化学吸附

化学吸附是缓蚀剂分子中的N、O、S、P等原子在金属表面形成化学键而发生的一种不完全可逆的、直接接触的特性吸附。化学吸附的特点是：吸附作用力大，吸附热高，活化能高，与温度有关；不可逆吸附，吸附速度慢；对金属具有选择性；只形成单分子吸附层；是直接接触式吸附。

目前较新的看法认为物理吸附是化学吸附的初始阶段，它为完成后续的化学吸附起着重要的作用。例如，有机胺等缓蚀剂在酸性介质中与H^+结合生成阳离子。因而在引发物理吸附，抑制阴极反应。但是整个过程并不局限于此，吸附在阴极区的阳离子还会被还原成中性分子，继而发生化学吸附。

2. 成膜理论

成膜理论认为，缓蚀剂能与金属或腐蚀介质的离子发生化学反应，在金属表面上生成一层不溶或难溶的保护膜，阻碍了腐蚀过程，起到缓蚀作用。

这类缓蚀剂中有一大部分是氧化剂，它们使金属表面生成具有保护作用的氧化膜或钝化膜，如铬酸盐、重铬酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐等。还有一些缓蚀剂，如许多有机缓蚀剂是非氧化性的，能与金属或介质中的分子或离子相互作用生成不溶或难溶的化合物，紧密地附着在金属表面上，起到缓蚀作用，如在酸性介质中硫醇与铁、在盐酸中喹啉与铁等。

3. 电化学理论

电化学理论认为缓蚀剂的作用是通过加大腐蚀的阴极过程或阳极过程的阻力(即极化)，从而减缓金属腐蚀。

1）阳极型缓蚀剂

阳极型缓蚀剂按其电极反应过程分为阳极抑制型缓蚀剂(或阳极钝化型缓蚀剂、钝化

剂)和阴极去极化型缓蚀剂两种。下面分别讨论其缓蚀机理。

(1) 阳极抑制型缓蚀剂。当溶液中加入阳极抑制型缓蚀剂时，缓蚀剂使金属表面容易发生氧化，生成一层致密的钝化膜，或者使原来破损的氧化膜得到修复，提高了金属在腐蚀性介质中的稳定性，从而阻滞金属的腐蚀。阳极抑制型缓蚀剂的作用机理如图 8.13 所示。

当未加缓蚀剂时，金属的阳极极化曲线为 A，添加缓蚀剂后，在金属表面容易生成钝化膜，或者使原来破损的氧化膜得到修复，阳极极化曲线变为 A'。假定两种情况下的阴极极化曲线不变，均为 K，缓蚀剂的加入使得阳极极化曲线和阴极极化曲线的交点由活化态的点 S 变为钝态的点 S'，腐蚀电流由 I_K 减小到 I'_K，腐蚀速率大大降低。例如，在含氧的中性水溶液中加入少量铬酸盐(如铬酸钠)，可使钢铁、铝、锌、铜等金属的腐蚀速率显著降低，其机理就属于此种情况。

有些阳极型缓蚀剂加入到腐蚀介质中，金属表面不出现钝化现象，而是其腐蚀电位发生明显正移，使极化曲线的塔菲尔斜率加大，这种情况也能减缓金属的腐蚀。例如，重铬酸钾可使铁在 0.05mol/L 的硫酸钠溶液中腐蚀电位正向移动 500～550mV。

(2) 阴极去极化型缓蚀剂。此类缓蚀剂不会改变阳极极化曲线，但会加速阴极反应过程，增大阴极电流，使阴极极化曲线正移，导致腐蚀电流的降低。其缓蚀机理如图 8.14 所示。

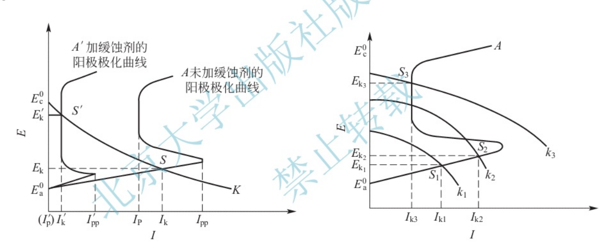


图 8.13　阳极抑制型缓蚀剂的作用机理　　**图8.14　阴极去极化型缓蚀剂的作用原理**

当腐蚀介质中未加入缓蚀剂时，金属在腐蚀介质中的阴极极化曲线为曲线 k_1，与阳极极化曲线相交于 S_1，此时金属处于活化状态，腐蚀电流为 I_{k_1}；当腐蚀介质中加入足够的缓蚀剂时，对阳极极化曲线无明显影响，但缓蚀剂的阴极去极化作用使阴极极化曲线从曲线 k_1 处移至曲线 k_3(同一电位下增加了阴极反应的电流密度)，此时，阴、阳极极化曲线相交于 S_3，金属进入钝态电位区，腐蚀电流由 I_{k_1} 降低至 I_{k_3}，腐蚀速率大大降低；但当阴极去极化型缓蚀剂用量不足时，阴极极化不充分，阴极极化曲线由曲线 k_1 移至曲线 k_2，阴、阳极化曲线相交于 S_2，而无法进入钝化区，腐蚀电流由 I_{k_1} 增加到 I_{k_2}，加剧腐蚀，因此这类缓蚀剂用量不足是很危险的。典型阴极去极化型缓蚀剂有亚硝酸盐、硝酸盐、高价金属离子(如 Fe^{3+}、Cu^{2+})，在酸性溶液中使用的钼酸盐、钨酸盐和铬酸盐也属于此类缓蚀剂。

2) 阴极型缓蚀剂

阴极型缓蚀剂能在金属表面形成沉淀膜，覆盖阴极表面，阻碍氧的扩散或提高氧或 H^+ 还原反应的过电位，使腐蚀速率降低。阴极型缓蚀剂又有 3 种类型。

（1）缓蚀剂的阳离子向腐蚀微电池的阴极迁移，与阴极产生的 OH^- 离子反应，形成氢氧化物或碳酸盐沉淀膜，阻碍氧向阴极扩散，提高阴极过电位，从而降低腐蚀速率。例如，$ZnSO_4$、$Ca(HCO_3)_2$ 可以和 OH^- 反应生成 $Zn(OH)_2$、$CaCO_3$ 沉淀以阻滞腐蚀。

（2）缓蚀剂中阳离子在腐蚀微电池阴极区放电，析出的金属能提高氢过电位，抑制氢离子放电反应，从而阻滞阴极还原过程。例如，砷盐和锑盐在酸性介质中可在阴极区还原为金属 As 和 Sb 的覆盖层，提高析氢的过电位，从而起到缓蚀作用。砷对钢在硫酸溶液中的腐蚀过程如图 8.15 所示。

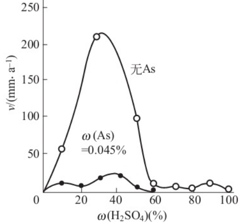


图 8.15　As 对钢在硫酸中腐蚀速率的影响

（3）缓蚀剂能与水溶液中某些阳离子作用，生成大的胶体阳离子，然后向阴极表面迁移，在阴极区放电并形成较厚的保护膜。例如，在循环冷却水和锅炉水中经常采用的聚磷酸盐缓蚀剂。

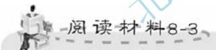
3）混合型缓蚀剂

混合型缓蚀剂既能抑制电极过程的阳极反应，同时又能抑制阴极反应。这类缓蚀剂对腐蚀电化学过程的影响主要通过以下 3 种方式。

（1）能与阳极溶解反应生成的金属离子作用，生成难溶物。这样的保护膜既抑制了阳极过程而起到缓蚀作用，同时也使阴极上氧的还原过程变得困难。

（2）能形成复杂胶体体系的化合物可作为有效的缓蚀剂，带负电荷的胶体粒子主要在阳极区集中和沉积，抑制阳极过程。

（3）有些有机物可以通过在金属表面的吸附实现缓蚀，这些物质不都是含氮、硫、氧的化合物。



缓蚀剂在石油工业中的应用

石油工业是应用缓蚀剂最多的生产部门之一。在石油生产的各个环节，从钻井、开采、集输到炼制一系列过程中，腐蚀随处可见，并且十分严重。缓蚀剂保护技术作为一种最为经济有效的防腐蚀措施得到了广泛的应用。

在石油工业中使用的缓蚀剂主要有油井酸化缓蚀剂、气井缓蚀剂、油田污水缓蚀剂、集输管线缓蚀剂、炼厂工艺缓蚀剂等。

(1) 油井酸化缓蚀剂。为了提高采油率，目前油田广泛采用油井酸化工艺，即向油井挤注盐酸或土酸(盐酸和氢氟酸混合液)，其盐酸浓度高达 28%。在如此高的盐酸浓度，并且在深井中的高温(100～200℃)条件下，碳钢的腐蚀速率极高。因此，必须加注缓蚀剂以保证井下设备免遭强烈的腐蚀。

目前在油井酸化工艺中大多采用有机缓蚀剂。常用的缓蚀剂化合物有甲醛、链状有机胺及其衍生物、咪唑啉及其衍生物、季铵盐、松香胺衍生物、炔醇类化合物和石油磺酸盐等。

(2) 气井缓蚀剂。天然气开采过程中突出的问题是采出气中携带大量的 H_2S、CO_2 和 H_2O，经常造成设备腐蚀和腐蚀开裂。使用有机缓蚀剂可以有效地控制腐蚀。

常用于气井的缓蚀剂大多是含氮化合物，如胺类、咪唑啉、酰胺类和季胺类以及含S、P的高分子化合物。

(3) 油田污水缓蚀剂。油井采出液中存在有大量的高矿化度、含 H_2S、CO_2 的污水，经分离后，这些污水被再次注入井下。污水对污水回注管线及设备腐蚀严重，造成管线频繁穿孔。采用缓蚀剂保护技术是抑制回注系统腐蚀的有效措施。

油井大都采用有机缓蚀剂。常用的有机缓蚀剂有季铵盐类、咪唑啉类、有机磷酸胺类、酰胺衍生物类、吡啶衍生物类等。其中以季铵盐和咪唑啉类的缓蚀剂缓蚀效果较好，是目前油田广泛使用的缓蚀剂类型。

(4) 集输管线缓蚀剂。集输管线的腐蚀问题是近年来油田生产中暴露出来的最严重的腐蚀问题之一。随着我国石油工业的发展，油田开采已进入了中高含水期，采出液中含水可达96%。含水量的增高，使采出液由最初的油包水型转化为水包油型，在高矿化度及 H_2S、CO_2、微生物的腐蚀作用下，集输管线报废率日益增大。

集输管线的腐蚀是一个三相(油、水、气)体系，在某些油井或区块，管线内往往四相(油、水、气、砂)共存。在采出液脉动液流的作用下，对管线内壁，尤其是管线底部构成了强烈的腐蚀与冲刷腐蚀作用。

国外大都采用季铵盐、季铵盐混合液、季铵盐与芳基取代磺酸盐复配、聚胺、烷基苯酚和芳基磺酸盐复配作为集输管线缓蚀剂。

(5) 炼油厂工艺缓蚀剂。炼油厂采用缓蚀剂是为了防止原油中的硫在炼制过程中对设备的腐蚀。例如，常减压装置设备遭受 $H_2S-HCl-H_2O$ 介质的强烈腐蚀。

在常减压装置设备中常用的缓蚀剂有脂肪胺、咪唑啉、松香胺衍生物、脂肪酸聚氨基酸酰胺、季铵盐等。

资料来源：吴继勋. 金属防腐蚀技术. 北京：冶金工业出版社，1998.

8.4.4 缓蚀剂选择原则

缓蚀剂种类繁多，应用广泛，缓蚀剂的缓蚀效果与保护材料、介质条件、缓蚀剂种类和浓度等因素有着密切的关系，因此，缓蚀剂的应用有着严格的选择性。一般来说，在选用缓蚀剂时应考虑如下几方面的因素。

1. 保护对象

缓蚀剂有明显的选择性。金属材料种类不同，适用的缓蚀剂不同。不同金属原子的电子排布不同，它们的化学、电化学和腐蚀特性不同，它们在不同的介质中的吸附和钝化特性也不同。例如，硫酸盐对于水中的碳钢是有腐蚀性的，而对于在带 Cl^- 水中的不锈钢的电腐蚀和应力腐蚀却有缓蚀作用；许多钢铁用高效缓蚀剂对铜效果不好，甚至有害；而对铜的特效缓蚀剂如苯并三唑(BTA)，对钢铁的缓蚀效果也差。

对于含有两种或两种以上的多种金属组成的环境系统，如汽车、火车发动机的冷却水系统，单独使用一种缓蚀剂往往达不到良好的效果，要选用多效缓蚀剂或多种缓蚀剂配合使用。

此外，金属材料的纯度、金属表面状态、被保护设备的结构及力学因素等都会影响缓蚀剂的缓蚀效率，选用时应加以考虑。

一般说来，有机缓蚀剂对低纯度金属材料的缓蚀率高于对高纯度材料的缓蚀率。

金属表面有无润滑油污染及腐蚀产物、粗糙度的大小都会影响缓蚀剂的使用效果。光滑的表面需要的缓蚀剂浓度较小，效果比粗糙表面上的好。腐蚀产物的生成又消耗缓蚀剂，阻碍缓蚀剂与金属表面接触，造成金属表面过热，破坏缓蚀剂作用。

死角与缝隙的存在，使缓蚀剂不容易与所有金属设备相互接触，影响对局部区域的缓蚀作用。在造成应力腐蚀的环境条件下，对均匀腐蚀有效的缓蚀剂，对应力腐蚀不一定有效。因此，应选用对产品及设备无不良影响，不会产生各种局部腐蚀的缓蚀剂。

2. 介质条件

介质不同应选用不同的缓蚀剂。一般中性水质中使用的缓蚀剂多为无机缓蚀剂，且以钝化型和沉淀型为主；酸性介质中采用有机缓蚀剂较多，且以吸附型为主；油类介质中要选用油溶性吸附型缓蚀剂。选用气相缓蚀剂必须有一定的蒸气压和密闭的环境。应用中必须根据具体情况综合考虑。

选用缓蚀剂还要考虑缓蚀剂的性质必须与介质相容，即不但可以分散于介质中，而且不应与介质发生中和、氧化还原等反应，从而造成缓蚀剂失效。例如，如果汽车水箱中用含乙二醇的溶液为防冻液，就不应以铬酸盐为缓蚀剂，因为二者会发生氧化还原反应。

此外，在选用缓蚀剂时还应考虑介质中的杂质离子、介质的 pH、流速、温度等环境因素对缓蚀效果的影响。

介质中的杂质离子对缓蚀作用可能产生影响。同是卤素离子在不同场合对腐蚀与缓蚀作用的影响是很不相同的。例如，在中性介质中卤素离子起腐蚀剂作用，在酸性介质中却常起缓蚀剂作用；Cl^- 在酸性氯化物水溶液中可以延续应力腐蚀破裂的时间，Cl^- 是能减缓钛在甲醇中的应力腐蚀的缓蚀剂。

几乎所有的缓蚀剂都有一个有效缓蚀作用的 pH 范围。在中性介质中，严格控制其 pH，是保证缓蚀剂持久有效的重要条件。例如，亚硝酸钠在 pH 取 5.5～6.0 或更小时失效；多磷酸盐在 pH 取 6.5～7.5 时使用。

介质流速对缓蚀剂作用的影响较复杂。一般情况下，腐蚀介质流速增加，腐蚀速率增加，缓蚀率下降。在某些情况下，随着流速增加到一定值后，缓蚀剂有可能变成腐蚀促进剂，加速腐蚀。若在静态条件下，缓蚀剂不能均匀分布于介质中时，流速增加有利于缓蚀剂的均匀分布，形成完整的保护膜，使缓蚀率上升；对于某些缓蚀剂，介质流速对缓蚀效率的影响，在不同使用浓度时还会出现相反的变化，当缓蚀剂浓度大于某值时，缓蚀效率随介质流速增加而提高；而浓度小于该值时，缓蚀效率随介质流速增加而减少。

在使用缓蚀剂时还要十分注意温度的影响。温度对缓蚀作用的影响可分为 3 种情况。

(1) 对于大多数有机缓蚀剂和无机缓蚀剂来说，当温度较低时，缓蚀效率高；当温度升高时，效率明显下降。这是因为随温度升高，将会造成金属表面上的吸附作用减弱，或者形成的沉淀膜颗粒增大，粘附性变差，使得缓蚀效果下降，如硫酸中的硫脲缓蚀剂就属于这种情况。

(2) 有些缓蚀剂的缓蚀效率随温度升高而升高。这可能是由于温度升高有利于金属表

面形成反应产物膜或钝化膜，或有利于缓蚀剂与金属表面形成化学吸附膜，从而使缓蚀效率提高。如硫酸中的碘化钾、盐酸中的生物碱等缓蚀剂属于这种情况。因此，当介质的温度较高时，这类缓蚀剂最有实用价值。

(3) 也有一些缓蚀剂在一定的温度范围内缓蚀效率不随温度变化，当温度超过某一界限时，缓蚀效率大幅度下降。例如，苯甲酸钠在 20～80℃的水中对碳钢有较好的缓蚀作用，但是在沸腾的水中其缓蚀作用几乎全部丧失。这可能与沸水中溶解氧浓度极低，蒸气的水泡破坏了铁与苯甲酸钠生成的络合物保护膜有关。用于中性水溶液和水中的不少缓蚀剂，其缓蚀效率几乎是不随温度的升高而改变的，对于沉淀膜型的缓蚀剂一般也应在介质的沸点以下使用才会有较高的缓蚀效率。

此外，温度对缓蚀效率的影响有时是与缓蚀剂的水解因素有关的。另外，温度升高使溶液中的氧的溶解量减小，也会对缓蚀效率产生影响。

当微生物存在于腐蚀环境时，会影响腐蚀与缓蚀作用，可能导致缓蚀剂失效。

3. 缓蚀剂用量

缓蚀剂浓度对缓蚀效率的影响有 3 种不同的情况。

(1) 缓蚀效率随缓蚀剂浓度增加而增加。许多有机和无机缓蚀剂在酸性及浓度不大的中性介质中都属于这种情况。但在实际应用中，应从缓蚀效率及成本等因素综合考虑。如缓蚀用量过多，可能改变介质的性质(如 pH)，甚至减弱缓蚀效果，并且成本增高，经济效益降低。通常，缓蚀剂的用量，只要能产生有效的防护作用，当然是越少越好。

(2) 缓蚀效率与缓蚀剂浓度间存在极值关系，即存在临界缓蚀剂浓度，在这一浓度时缓蚀效率最高，浓度低于或高于此值都会使缓蚀效率降低。临界浓度随体系的性质而异。

(3) 当缓蚀剂用量不足时，不但达不到缓蚀效果，还会加速均匀腐蚀或产生局部腐蚀。大部分氧化膜型缓蚀剂，如铬酸盐、亚硝酸盐、过氧化氢等属于这种情况。

通常选用缓蚀剂时，必须进行试验，以确定合适的用量。对于成膜型缓蚀剂，初始使用时往往加大用量，有时比正常用量高出十几倍，以便快速生成完好的保护膜，即所谓“预膜”处理，常常能取得很好的效果。对于长期保护的设备，首次添加缓蚀剂的量一般比经常性的操作浓度大 4～5 倍，以利于建立稳定的保护膜。对于陈旧设备的保护，所需缓蚀剂的剂量应适当增加，因为金属表面锈层和垢层要消耗一定量的缓蚀剂。

4. 缓蚀剂的协同效应

采用两种或两种以上的缓蚀剂以适当的比例混合使用以保护金属时，常常比单独使用时的效果好得多，这种现象称为协同效应。例如，锌盐和铬酸盐、胺和碘化物、锌盐和聚磷酸型缓蚀剂的配合使用都可以收到这种协同效应。产生协同效应的机理随体系而异，一般是考虑阴极型和阳极型缓蚀物质的复配、不同吸附基团的复配、增加溶解性能的复配、照顾不同金属的复配等。通过复配获得高效多功能的缓蚀剂，这是目前缓蚀剂的研究重点。

使用协同缓蚀剂的浓度仅为单独使用时的几分之一至几十分之一，降低成本，减少公害，具有明显的经济效益和社会效益。同时，使用协同缓蚀剂的缓蚀效率高，保护效果好，使用更为可靠；为利用低毒、无毒缓蚀剂取代有毒缓蚀剂创造条件；扩大缓蚀剂的应用范围。已证实，有机-有机、有机-无机、无机-无机缓蚀剂的混用都可能产生协同效应，

甚至缓蚀剂与非缓蚀剂混用也有明显的协同效应。但也有相反的现象，即几种缓蚀剂混用后，缓蚀效果反而下降，即负协同效应(或拮抗效应)。因此，选用缓蚀剂时要考虑缓蚀效果不受可能加入的其他物质尤其是各类添加剂的影响，防止负协同效应的出现。

5. 缓蚀剂的整体运行效果及环境保护

缓蚀剂使用时除考虑防蚀的目的外，还应考虑缓蚀剂的整体运行效果及环境保护等问题。例如，工业用冷却循环水系统，除能引起冷却管道金属的腐蚀外，还将结垢，使冷却效率下降。在非密闭的系统中，菌藻等物质的繁殖，可加重腐蚀，甚至堵塞管道。因此，作为循环冷却水的处理，除需加入缓蚀剂外，还应加入阻垢剂和杀菌剂，这样的复配水处理，一般称作水质稳定剂。

选择缓蚀剂时还应考虑对环境有无污染和对生物的毒害作用，以及必要的废液回收与处理问题。应选用本身无毒或微毒、不引起公害、操作安全可靠、不恶化环境的缓蚀剂。

6. 缓蚀剂的经济效益

缓蚀剂的经济效益应从设备的保护价值和缓蚀剂的消耗费用综合考虑。通常选择价格低廉的缓蚀剂，采用循环溶液体系可降低防腐蚀的成本。例如，直流水因缓蚀剂流失太大不宜采用缓蚀剂保护；循环水、酸洗等使用缓蚀剂保护是适宜的。

另外，缓蚀剂保护与其他保护技术，如电化学保护、涂料保护等方法联合使用，可大大提高保护效果和经济效益。



联合保护

1. 阴极保护与涂料联合防腐蚀

单独采用涂料保护，往往得不到满意的保护效果。如果和阴极联合防腐蚀，可大大延长设备的检修周期。阴极保护与涂料并用有如下优点。

(1) 降低电流消耗，缩短极化至保护电位所需要的时间。

裸钢板采用阴极保护时电流消耗量较大，而采用联合保护时，由于涂层覆盖了绝大部分金属表面，只有涂层的针孔处及局部破损处需要进行保护，因而只要较小的电流就可将被保护设备极化至保护电位。一般情况下，联合保护所需的电流只是裸钢板保护所需电流的10%～20%。同样有涂层的钢板用0.11mA/m^{2}的电流密度进行极化仅几个小时就可达到保护电位，而裸钢板用45mA/m^{2}的电流密度需要几天才能极化到同一电位。由于需要的电流量减少，故电源容量和阳极用量(包括辅助阳极或牺牲阳极)均可减少。因而降低了阴极保护的投资和操作费用。

(2) 改善了电流的分散能力，使设备各部分的电位分布比较均匀。尤其对于结构复杂的设备，效果更显著。

实践证明，联合保护是经济有效的防腐蚀措施，特别对于涂层一旦破坏难以重新涂刷的地下、水下等大型金属结构，采用联合保护具有独特的防腐蚀效果。

阴极保护中，金属表面附近溶液的碱性会增加，可能促使漆膜剥离、起泡、龟裂，

因此要求选用合适的涂料与之配合。在选用涂料时，除了考虑在介质中的耐蚀性外，还要考虑所能允许的最负电位，也就是要考虑涂料的耐电性问题。

2. 阴极保护与缓蚀剂联合防腐蚀

缓蚀剂在有些情况下单独使用时效果不好，或者使用量较大，不经济。此时可以采用阴极保护和缓蚀剂联合防腐蚀。例如，某发电厂列管式海水凝汽器黄铜管的腐蚀，主要是黄铜脱锌引起的穿孔腐蚀破坏。实践证明，在海水中只加缓蚀剂硫酸亚铁，防蚀效果不明显。如果单独使用阴极保护，由于遮蔽作用，虽然对管板和管端能起很好的保护作用，但管子中间由于保护电流达不到而得不到保护。采用阴极保护和缓蚀剂联合防腐蚀后，就解决了这一设备的腐蚀问题。这是因为采用阴极保护后，黄铜表面附近海水的氢氧离子浓度增高，在此情况下，可以形成结合力良好的 $\alpha-FeOOH$ 和 $\gamma-FeOOH$ 薄膜，因而改善了电流的分散能力，使黄铜管的中部也能得到有效的保护。

资料来源：魏宝明．金属腐蚀理论及应用．北京：化学工业出版社，1984.

本 章 小 结

材料腐蚀的控制是材料防护技术。防止材料腐蚀可以从材料本身、环境及材料/环境的界面三方面加以考虑，常见的方法有：合理设计及正确选材、电化学保护、金属或非金属覆盖层保护和缓蚀剂保护等。每种防护控制措施都有其适用的条件，在实际工作中具体采用怎样的技术，应根据腐蚀控制的目标、技术方法实施的可行性和经济性等加以综合考虑。

腐蚀控制是系统工程问题，其中结构设计和选材是十分关键的。根据材料和所处环境特点，严格计算和确定使用应力，进行合理的防腐结构设计。合理设计的一般原则：外形力求简单、防止积水和积尘、避免结构组合及连接方法不当、避免异种金属直接组合、针对不同类型的腐蚀采取相应的防腐蚀设计。

根据金属电化学腐蚀机理发展起来的一类防止金属腐蚀的方法称为电化学保护。电化学保护有阴极保护和阳极保护两种方法。阴极保护可以用来防止各种土壤和各种水溶液对钢、铁、铜、铅与黄铜等金属的腐蚀。阳极保护可以用来保护那些阳极极化后容易钝化的金属和合金(如碳钢和不锈钢)。

在材料表面覆盖各种保护层是控制腐蚀的有效方法。这种保护层可以是金属镀层，也可以是非金属涂层或非金属膜(有机或无机的)。按照覆盖层金属与基体金属在腐蚀电池中的电化学性质金属覆盖层可分为阳极覆盖层和阴极覆盖层。金属覆盖层的加工方法有电镀、化学镀、热喷涂(火焰、等离子、电弧)、渗镀、热浸镀、包镀等。非金属覆盖层可分为有机覆盖层和无机覆盖层。有机覆盖层主要包括涂料涂层，塑料镀层、硬橡皮镀层、防锈油脂和柏油或沥青镀层等。无机镀层主要包括化学转化镀层、搪瓷镀层、玻璃镀层、硅酸盐水泥镀层和陶瓷镀层等，其中应用比较广泛的是化学转化镀层。

在腐蚀介质中添加的少量的能有效阻止腐蚀继续发生或降低腐蚀速度的物质称为

缓蚀剂或腐蚀抑制剂。缓蚀剂种类繁多、用途各异，可以从各个不同的角度进行分类和选择。通常用来解释缓蚀作用的主要理论有吸附理论、成膜理论和电化学理论3种，实际上这3种理论均有相互的内在联系。

综合练习

一、填空题

1. 防腐蚀设计包括________和________。
2. 合理设计包括________、________、________和________。
3. 根据实施方法的不同，阴极保护又可分为________和________两种。
4. 阳极保护体系包括________、________、________、________、________等。
5. 通常按照保护层的材质分为________和________。
6. 非金属覆盖层可分为________和________。
7. 有机覆盖层主要包括________、________、________等。
8. 涂料一般由三大部分组成，即________、________、________。
9. 涂层对金属的保护作用，来自于多方面，主要有________、________、________。
10. 无机镀层主要包括________、________、________、________、________等。

二、名词解释

电化学保护、阴极保护、阳极保护、缓蚀剂、缓蚀效率、外加电流阴极保护、保护程度、保护效率、协同效应、电镀、化学镀、热喷涂、渗镀、热浸镀、物理气相沉积、化学气相沉积、涂料、钢铁的化学氧化膜、阳极氧化、气相缓蚀剂、水溶性缓蚀剂、水油溶性缓蚀剂、油溶性缓蚀剂。

三、思考题

1. 为了控制腐蚀，在选材上应该考虑哪些问题？
2. 什么叫缓蚀剂，从电化学角度分析缓蚀剂作用机理，并每类各举一例。
3. 电化学保护的基本原理是什么？试说明：

(1) 两种阴极保护技术的异同点。

(2) 比较阴极保护和阳极保护。

(3) 施行电化学保护的环境条件。

4. 选择牺牲阳极材料有何要求？
5. 什么是阴极性镀层？什么是阳极性镀层？举例说明各自的特点。
6. 锡在电位序中相对铁是阴极，为什么大量用镀锡板制作食品包装的罐头盒；锌相

对于铁为阳极，为什么在70℃使用时，镀锌管会加速基体铁管的腐蚀？

7. 试用缓蚀剂的吸附理论解释其作用机理。

8. 缓蚀剂选择原则是什么？

9. 缓蚀剂保护的特点是什么？

10. 解释涂层对金属的保护作用。

四、案例分析题

根据以下案例所提供的资料，试分析：

(1) 导致钢结构严重锈蚀的原因。

(2) 分析腐蚀类型和机理。

(3) 可以采用哪些防腐措施。

泉州市某大桥收费站，地处晋江入海口。设计使用年限50年，主体结构为钢结构网架，采用普通碳素钢，使用热喷铝防腐处理，外刷防锈漆，屋面板采用彩色压型钢板，1997年建成投入使用，迄今为止，10年间未进行防锈维护。该工程地处泉州地区，经度118.6，纬度24.9，环境类型为亚热带湿润海洋大气。据调查，主体钢结构网架锈蚀程度十分严重，节点管壁均出现整体锈蚀。屋面水槽完全损坏，出现脆性断裂。与之形成对比的是屋面彩色压型板，受腐蚀程度轻，仅在局部出现若干点腐蚀。

资料来源：时凌琳. 钢结构的近海大气腐蚀研究. 福建建筑 2008(2).

参 考 文 献

[1] 肖纪美，曹楚南. 材料腐蚀学原理 [M]. 北京：化学工业出版社，2005.
[2] 柯伟. 中国腐蚀调查报告 [M]. 北京：化学工业出版社，2003.
[3] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀(国家自然科学基金研究成果专著) [M]. 北京：化学工业出版社，2005.
[4] 何业东，齐慧滨. 材料腐蚀与防护概论 [M]. 北京：机械工业出版社，2004.
[5] 朱日彰. 金属腐蚀学 [M]. 北京：冶金工业出版社，1989.
[6] 杨德钧，沈卓身. 金属腐蚀学 [M]. 2 版. 北京：冶金工业出版社，1999.
[7] 白新德. 材料腐蚀与控制 [M]. 北京：清华大学出版社，1998.
[8] 梁成浩. 现代腐蚀科学与防护技术 [M]. 上海：华东理工大学出版社，2007.
[9] 梁成浩. 金属腐蚀学导论 [M]. 北京：机械工业出版社，1999.
[10] 刘永辉，张佩芬. 金属腐蚀学原理 [M]. 北京：航空工业出版社，1993.
[11] 刘秀晨，安成强. 金属腐蚀学 [M]. 北京：国防工业出版社，2002.
[12] 肖纪美. 腐蚀总论——材料的腐蚀及其控制方法 [M]. 北京：化学工业出版社，1994.
[13] 肖纪美. 应力作用下的金属腐蚀 [M]. 北京：化学工业出版社，1990.
[14] 杨武，顾濬祥，黎樵燊，等. 金属的局部腐蚀 [M]. 北京：化学工业出版社，1995.
[15] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用 [M]. 北京：化学工业出版社，1984.
[16] 赵麦群，雷阿丽. 金属的腐蚀与防护 [M]. 北京：国防工业出版社，2002.
[17] 孙秋霞. 材料腐蚀与防护 [M]. 北京：冶金工业出版社，2002.
[18] 曾荣昌，韩恩厚. 材料的腐蚀与防护 [M]. 北京：化学工业出版社，2006.
[19] 吴继勋. 金属防腐蚀技术 [M]. 北京：冶金工业出版社，2002.
[20] 卢燕平. 金属表面防蚀处理 [M]. 北京：冶金工业出版社，1995.
[21] 化学工业部化工机械研究院主编. 腐蚀与防护手册 [M]. 北京：化学工业出版社，1989.
[22] 孙跃，胡津. 金属腐蚀与控制 [M]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2003.
[23] 陈正钧，杜玲仪. 耐蚀非金属材料及应用 [M]. 北京：化学工业出版社，1985.
[24] 火时中. 电化学保护 [M]. 北京：化学工业出版社，1988.
[25] 刘道新. 材料的腐蚀与防护 [M]. 西安：西北工业大学出版社，2005.
[26] 翁永基. 材料腐蚀通论：腐蚀科学与工程基础 [M]. 北京：石油工业出版社，2004.
[27] 杨启明，吕瑞典. 工业设备腐蚀与防护 [M]. 北京：石油工业出版社，2001.
[28] 陈鸿海. 金属腐蚀学 [M]. 北京：北京理工大学出版社，1995.
[29] 秦熊浦. 设备腐蚀与防护 [M]. 西安：西北工业大学出版社，1995.
[30] 田永奎. 金属腐蚀与防护 [M]. 北京：机械工业出版社，1995.
[31] 翟金坤. 金属高温腐蚀 [M]. 北京：北京航空航天大学出版社，1994.
[32] 李美栓. 金属的高温腐蚀 [M]. 北京：冶金工业出版社，2001.
[33] 朱日彰，何业东，齐慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料 [M]. 上海：上海科学技术出版社，1995.
[34] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀 [M]. 北京：化学工业出版社，2003.
[35] 王增品，姜安玺. 腐蚀与防护工程 [M]. 北京：高等教育出版社，1991.
[36] 陈旭俊，黄惠全，蔡亚汉. 金属腐蚀与保护教程 [M]. 北京：机械工业出版社，1988.
[37] 张承忠. 金属的腐蚀与保护 [M]. 北京：冶金工业出版社，1985.
[38] 叶康民. 金属腐蚀与防护概论 [M]. (修订本). 北京：人民教育出版社，1980.

[39] [英] 埃文斯 U.R 著. 金属腐蚀基础 [M]. 赵克清译. 北京：冶金工业出版社，1987.
[40] [俄] 托马晓夫 H.Д 著. 金属腐蚀及其保护理论 [M]. 华保定译. 北京：机械工业出版社，1965.
[41] 黄永昌. 金属腐蚀与防护原理 [M]. 上海：上海交通大学出版社，1989.
[42] 黄建中，左禹. 材料的耐蚀性和腐蚀数据 [M]. 北京：化学工业出版社，2003.
[43] 谭树松. 有色金属材料学 [M]. 北京：冶金工业出版社，1993.
[44] 司乃潮，傅明喜. 有色金属材料及制备 [M]. 北京：化学工业出版社，2006.
[45] 张喜燕，赵永庆，白晨光. 钛合金及应用 [M]. 北京：化学工业出版社，2005.
[46] 张津，章宗和. 镁合金及应用 [M]. 北京：化学工业出版社，2004.
[47] 王正樵，吴幼林. 不锈钢 [M]. 北京：化学工业出版社，1991.
[48] 胡茂圃. 腐蚀电化学 [M]. 北京：冶金工业出版社，1991.
[49] 魏伯科，段慎修. 煤炭工业的腐蚀与防护 [M]. 北京：化学工业出版社，1991.
[50] 柯伟，杨武. 腐蚀科学技术的应用和失效案例 [M]. 北京：化学工业出版社，2006.
[51] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 三版. 北京：化学工业出版社，2008.
[52] 王学武. 金属表面处理技术 [M]. 北京：机械工业出版社，2008.
[53] 宣天鹏. 材料表面功能覆盖层及其应用 [M]. 北京：机械工业出版社，2008.
[54] 孙智. 金属/煤接触腐蚀理论及其控制 [M]. 徐州：中国矿业大学出版社，2000.
[55] 孙慧珍，胡士信，廖宇平. 地下设施的腐蚀与防护 [M]. 北京：科学出版社，2001.
[56] 秦国治，田志明. 防腐蚀技术及应用实例 [M]. 北京：化学工业出版社，2002.
[57] 秦国治，吉静，金志强. 工业建筑腐蚀与防护工程 [M]. 北京：中国石化出版社，2000.
[58] 柯伟. 中国工业与自然环境腐蚀调查的进展 [M]. 腐蚀与防护，2004，25(1)：1-8.
[59] 章小鸽. 锌和锌合金的腐蚀(二) [J]. 腐蚀与防护，2006，27(2)：98-108.
[60] 顾汉卿，徐国风. 生物医学材料学 [M]. 天津：天津科技翻译出版公司，1993.
[61] 翁端. 环境材料学 [M]. 北京：清华大学出版社，2001.
[62] 浦素云. 金属植入材料及其腐蚀 [M]. 北京：北京航空航天大学出版社，1990.
[63] 崔福斋，冯庆玲. 生物材料学 [M]. 北京：科学出版社，1996.
[64] 陈贻瑞，王建. 基础材料与新材料 [M]. 天津：天津大学出版社，1999.
[65] 李树尘. 现代功能材料应用与发展 [M]. 成都：西南交通大学出版社，1994.
[66] 李世普. 生物医用材料导论 [M]. 武汉：武汉工业大学出版社，2000.
[67] 赵文轸. 材料表面工程导论 [M]. 西安：西安交通大学出版社，1998.
[68] 钱苗根，姚寿山，张少宗. 现代表面技术 [M]. 北京：机械工业出版社，2007.
[69] 吴荫顺. 金属腐蚀研究方法 [M]. 北京：冶金工业出版社，1993.
[70] 何曼君. 高分子物理 [M]. 3 版. 上海：复旦大学出版社，2008.